Chem. 176º Kühn

Mellon.

Für Ärzte, Apotheker, Techniker und Chemiker.

Leipzig.
Verlag von Ambrosius Abel
1868

Das Cyan

und

seine anorganischen Verbindungen

nebst dem

Mellon.

Eine

Zusammenstellung aller darüber bekannt gewordenen Erfahrungen

von

Dr. Otto Bernhard Kühn,

Prof. d. theor. Chemie a. d. U. Leipzig.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Für Aerzte, Apotheker, Techniker und Chemiker.

Leipzig,

Verlag von Ambrosius Abel.

1863.

297 - 99,

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Herrn

Obermedicinalrath Prof. Dr. Wöhler

als Zeichen

aufrichtiger Verehrung

der Verfasser.

Vorrede.

In meinem 1848 herausgekommenen Systeme der anorganischen Chemie habe ich mich über das Cyan dahin ausgesprochen, dass dieser Körper sammt seinen Verbindungen so ganz eigenthümlich sich verhalte (ob es gleich in der Hauptsache mit den Combustoren in eine Categorie gehört) und auf vielen Punkten einen erwünschten Uebergang zur organischen Chemie bereite, dass es am besten erscheine, wenn derselbe in einem besondern Capitel zum Schluss der anorganischen Chemie abgehandelt werde, um so mehr, als solches ungezwungen ein in sich abgeschlossenes Ganzes bilde. Dass diese Ansicht die sehr vieler älterer und neuerer Chemiker sei, brauche ich nicht besonders hervorzuheben. Mein Wunsch, das Capitel vom Cyan meinem erwähnten Systeme noch anzuhängen, ward durch verschiedene Umstände vereitelt. Seit dem Erscheinen jenes Werkes habe ich noch eifriger meine eng zugemessene freie Zeit dem Cyan und seinen anorganischen Verbindungen zugewandt. Ich hatte mir vorgenommen, die Hauptmasse des hierher gehörigen Materials experimentell durchzuarbeiten, weil ich mir einbildete, auf diese Weise ein richtigeres Urtheil über manchen dunklen Punkt zu erlangen. Leider bin ich durch verschiedene Umstände daran gehindert worden, und ich bitte einen Jeden, welcher das vorliegende Buch zu beurtheilen unternimmt, vielleicht mit Berücksichtigung der Vorrede zu meinem Systeme der anorganischen Chemie, dasselbe billig beurtheilen zu wollen.

Hinsichtlich des hauptsächlichen Grundgedankens, welcher bei der Anordnung und Behandlung meines Stoffes der leitende gewesen ist, könnte ich kurz auf mein erwähntes System zurückweisen. Letzteres ist leider nicht öffentlich besprochen worden und ich habe also nicht erfahren können, wo ich gefehlt und wie weit die durchgeführte Idee in entfernteren Kreisen einigen Beifalls würdig erschienen sei. Da nun der Grundgedanke in meinem Buche mir nicht verwerflich erscheint — was wohl kaum auffallen oder als anmaasslich gelten dürfte! — das Buch schon 1849 herausgekommen ist und ich eine allgemeine Verbreitung gar nicht erwarten kann (auch nicht erwartet habe), so halte ich es den Lesern dieser Schrift gegenüber für angemessen, die bei meiner Darstellung der Chemie zu Grunde liegende Idee mit ein paar Worten anzugeben und bemerke vor Allem, dass ich

nicht meine, sie aus mir allein geschöpft zu haben, dass ich aber auch nicht anzugeben vermag, wann und wie ich auf dieselbe geführt worden bin. Ich fasse nämlich die Chemie als die Lehre von der Verwandtschaft auf, d. h. derjenigen Anziehung, welche zwischen kleinsten Theilchen verschiedener Körper nach bestimmten, ein System bildenden Proportionen Statt findet. Natürlich ist die einzelne Anziehung zwischen kleinsten Theilchen nicht zu beobachten, sondern nur eine unendlich grosse Summe solcher Anziehungen, da ja die Theilchen, zwischen welchen die Anziehung thätig angenommen wird, unendlich klein gedacht sich eben einzeln nicht beobachten lassen. Der Auflösung einer sinnlich wahrnehmbaren Masse in kleinste Theilchen denkt man aber Adhäsion und Cohäsion entgegenstehend, Anziehungen, welche überwunden werden müssen, damit die chemisch aufeinander wirkenden Theilchen Freiheit gewinnen, ihre Thätigkeit zu äussern. Dieser Complex von so verschiedenen Anziehungen ist nun zur Zeit noch nicht gelöst worden, und daher darf man sich auch gar nicht schmeicheln, die wahre Grösse chemischer Anziehung einiger Maassen genau zu bestimmen, höchstens muss man sich mit einer sehr precären Schätzung begnügen. Das hohe Ziel steht aber unverrückt vor unsern Augen und wir müssen uns zunächst bescheiden mehr zu thun, als den Weg für die, welche nach uns von dem nämlichen Streben beseelt vorwärts dringen, vorzubereiten, vielleicht sogar stellenweis zu erleichtern, indem wir die Thatsachen, welche chemische Anziehungen mehr oder weniger zu berühren scheinen, zu sammeln und zu ordnen uns beeifern. Zu solchem Zwecke stellen wir zuerst Alles zusammen, was über die Bildung und Entstehung einer chemischen Verbindung bekannt ist, worin wir die unmittelbare Wirkung der Affinität unter dem Einflusse der s. g. äussern Verhältnisse zu erblicken meinen und lassen dann die Erfahrungen über die Aufhebung dieser chemischen Verbindungen folgen, wodurch unsrer Einbildung nach die Intensität der chemischen Anziehung möglicher Weise sich erkennen lassen könnte. Natürlich ist Beides auch auf umgekehrte Weise soweit möglich zu erreichen.

Bei dieser Anschauung der Chemie werden wir nun auf die Gruppirung der Elemente und der unmittelbaren oder weiteren Verbindungen derselben hingeführt. Nicht gewöhnt an Aeusserlichkeiten hängen zu bleiben, kann der Chemiker kaum daran denken, die Gleichartigkeit der Körper in der oft blendenden Aussenseite, in Farbe, Glanz, in den Aggregationsformen, in Schwere oder Dichtigkeit u. s. w. aufzusuchen und diese zur Hauptsache zu machen, er wird vielmehr mächtig angezogen von den feineren Eigenschaften der Körper, welche gleichsam ihr Leben ausmachen und er forscht den geheimnissvollen Verhältnissen nach, welche die Körper selten einzeln, in der Regel gleichmässig paarweis oder in grössern Gesellschaften bestimmt, in einer gewissen Richtung oder in gewissen Proportionen ihre chemische Kraft zu äussern. Daher kann der freie Forscher auf diesem Felde kaum Einzelbilder beibehalten, er wird sich eben veranlasst finden, dieselben zu einem mehr oder minder grossen Ganzen zu vereinigen, um die an dem einen Einzelkörper nur undeutlich zu erkennende Aeusserung der Kraft durch die stärker und klarer ausgesprochene Eigenschaft eines andern Körpers wo möglich verstehen zu lernen. Aber gerade hier können grosse Irrthümer vorkommen, theils indem unter irgendwelchen äussern Einflüssen

die Gruppen der Elemente und ihrer Verbindungen falsch aufgefasst werden, theils indem das Streben mit Einem Blicke womöglich das Ganze zu überblicken und den richtigen Standpunkt zu finden, von dessen Höhe man den Zusammenhang entfernter Punkte und ihre Beziehung zu einander mit Sicherheit erkennen dürfte, zum dunklen Drange wird, der ohne durch allseitige unparteiliche Forschung sich aufzuklären und zum eigenen klaren Verständniss zu gelangen, nur zu mysteriösen Vorstellungen und unfruchtbaren Phantasien ausbricht.

Am meisten möchte wohl bei solcher Behandlung der Chemie unangenehm auffallen, dass Eigenschaften eines einzelnen Körpers an sehr verschiedenen Stellen aufgeführt, dass also manche Einzelbilder, an die man von Alters her gewöhnt ist, und zwar hier solche von den gemeinsten Cyaniden, so schonungslos zerrissen werden. Leider ist dieses von der althergebrachten Sitte abweichende Gebahren eine unmittelbare Folge des angenommenen Grundgedankens, und es war nur noch zu überlegen, ob die Idee durch die Folgen (die Consequenzen) verwerflich gemacht werde oder ob nicht die Folgen etwa durch Beibehaltung der Einzelbilder sich entfernen liessen. Diesen Ausweg habe ich nach reiflicher Ueberlegung aufgegeben, besonders wegen der ungeheuern Wiederholungen, welche unter solchen Umständen nöthig geworden wären, ob ich gleich Wiederholungen an sich für nicht schädlich, also auch nicht für verwerflich halte (nur dürfen sie nicht in die Art eines Buchmachers ausschlagen, welcher erst auseinandersetzt, wie er seinen Brei anrichten wolle, dann ihn in der That so anrichtet und endlich der Welt rühmt, dass der Brei wirklich so angerichtet worden sei!) können doch Thatsachen in verschiedener Verknüpfung erneutes Interesse gewähren. Und dies wäre gerade hier der Fall; denn eine gewisse Bildung, Zersetzung oder Umwandlung einer Verbindung kann eine minder deutliche, minder ausgeprägte Bildung oder Zersetzung einer analogen Verbindung eines andern Elementes erläutern, ergänzen, aber auch vielleicht eine Bildung oder Zersetzung einer andern Verbindung desselben Elementes ebenso zur Gesellschaft haben oder derselben zur bessern Erklärung dienen. Indessen schien mir doch der letztere Fall im Vergleich selten vorzukommen, die erste Zusammenstellung aber in eben angegebener Hinsicht von bedeutend grösserem Interesse und von allgemeinerer Wichtigkeit zu sein; ich glaubte daher, dass hier das Einzelne dem Ganzen geopfert werden müsse, wenn ich nicht den Knoten durch ungescheute Wiederholung löste. Diess ist z. B. bei den MonosulphocyanVerbindungen geschehen; daselbst habe ich aber wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass die Zersetzungen dieser Verbindungen keineswegs allgemein untersucht worden sind und daher kaum von einer allgemeinen Uebersicht dieser Processe und deren Producte die Rede sein kann.

Die versuchte Behandlung ist, meinem Dafürhalten nach, nur nutzbar für einzelne kleinere Abtheilungen oder Gruppen, die eben durch die Gleichheit oder Aehnlichkeit der Entstehungen und Zersetzungen der einzelnen zusammengesetzten Körper und deren weiteres chemisches Verhalten sich rechtfertigen (aber nicht etwa einzig sich bestimmen) lassen. Die Anwendung auf die ganze ungetheilte Masse der Cyanverbindungen würde ein todtes Tabellenwerk veranlassen. Bei der gruppenweisen Betrachtung der

Körper, soweit sie eben möglich ist, erregt es in hohem Grade Interesse, die mancherlei Abstufungen und Schattirungeu, welche durch die Individualitäten bedingt werden, zu beobachten und zu verfolgen. Zur genaueren Kenntniss dieser Abstufungen habe ich nicht wenig Versuche angestellt, sie jedoch nicht besonders als die meinigen hervorgehoben, da sie oft nur zu einem hinzugefügten Worte, zu einer veränderten Wendung im Ausdrucke Veranlassung gegeben haben: ich habe immer so viel als möglich das Ganze im Auge zu behalten gestrebt und wenig Gewicht darauf gelegt, ob durch meine Bemühungen hier und da die Vorstellung des Ganzen vervollständigt oder klarer und bestimmter abgerundet worden sei. Aber in ähnlicher Weise bin ich auch bei kleinen Notizen Andrer verfahren und habe Namen nur genannt, theils der Auctorität wegen, theils der Neuigkeit oder bescheidener Zweifel wegen.

An einzelnen Stellen ist die geschichtliche Darstellung gewählt worden, welche immer vorzugsweis bei theoretischen Betrachtungen grosses Interesse zu haben schien, welche aber auch bei Angaben von Versuchsergebnissen einige Belehrung gewähren kann, indem durch Vorurtheile, zur Zeit herrschende oder persönliche, bisweilen falsche Deutungen der klarsten Versuche herbeigeführt worden sind. Ich hoffe hier, ganz besonders bei den wissenschaftlichen Betrachtungen, keine falschen, sinnentstellenden Angaben gemacht zu haben, und bitte im Falle eines solchen Fehlers, den ich bei aller Aufmerksamkeit doch begangen haben sollte, im Voraus um Entschuldigung. Die hinzugefügten Kritiken sind, hoffe ich, immer nur rein objectiv ausgefallen und sollen nimmermehr achtungswerthen und geachteten Persönlichkeiten gelten.

Zur Gewährung einer gedrängten Uebersicht des Ganzen und zugleich zur Erleichterung des Aufsuchens von Einzelnheiten hab ich ein sehr ausführliches Inhaltsverzeichniss hinzugefügt und damit meiner Meinung nach ein alphabetisches Verzeichniss überflüssig gemacht.

Leipzig, Juli 1863.

O. B. Kühn.

Einleitung.

Der jetzt übliche Name „Cyan“ ist eine Abkürzung des ursprünglichen „Cyanogen“, welchem Gay-Lussac 1814 einem aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden und mit Eisen mehre blaue Verbindungen erzeugenden Stoffe ertheilte; eine dieser Verbindungen war die erste, in welcher der Körper zu Anfange des vorigen Jahrhunderts (1704) die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zog.

Das Cyan hat ganz besondere Eigenthümlichkeiten, welche verhindern, es mit irgend einem andern Körper zusammenzustellen: es ist zusammengesetzt und verhält sich gegen die Elemente ganz wie ein einfacher Körper. Man schliesst es am besten den Combustoren an.

Seine Bestandtheile, 2 Aequiv. Kohlenstoff und 1 Aequiv. Stickstoff, können direct miteinander sich nicht vereinigen und doch widersteht die Verbindung unter Umständen Einflüssen, unter welchen sonst ähnliche Verbindungen rasch zersetzt werden.

Zur Bildung des Cyans ist immer noch eine andere Anziehung, oder es sind mehre andere Anziehungen nöthig, als welche man zwischen Kohlenstoff und Stickstoff anzunehmen hat. Vorzugsweis ist zu diesem Zwecke diejenige, welche dem Kalium eigen ist, in Anwendung gekommen. Zwar hat man das Kalium in der Regel nicht in reinem Zustande wirken lassen, doch in Verbindungen, aus welchen dasselbe unter den gegebenen Bedingungen austreten und seine Anziehung zum Cyan ausüben kann. Ob dem Natrium überall ein ähnliches Vermögen beiwohne, ist ungewiss; es fehlen hierüber noch die nöthigen Erfahrungen, einige scheinen es zweifelhaft zu machen. Ganz neuerlich haben Marguerite und de Sourdeval (Compt. rend. L. 1100) angegeben, dass der mit Kohle gemengte Baryt beim Erhitzen sehr leicht Stickstoffgas aufnehme und Cyan-Baryum bilde; ob hier Baryum, um eine gleiche Rolle zu spielen, wie man es vom Kalium annimmt, in elementarem Zustande ausgeschieden werde, erscheint wenigstens ungewiss.

Wohl zu beachten ist noch, dass die Cyanbildung ausserordentlich unterstützt wird, wenn beide Elemente, Kohlenstoff und Stickstoff, oder doch wenigstens eines in irgend einer Verbindung gegeben sind.

Man sah Cyan entstehen, als über erhitztes Kalium ein Gemeng von Kohlensäure und Stickstoff oder kohlensaures Ammoniak geleitet ward; als die bei der gewöhnlichen Reduction des Kaliums oder beim Glühn von Kalium in Kohlenoxyd oder Kohlensäure-Gas entstehende schwarze Masse in Stickstoffbioxyd-Gas glühte; als man ein Gemeng von kohlensaurem Kali und Kohle mit Salmiak oder auch nur mit Stickstoffgas glühend zusammenbrachte. Letztere Entstehung ward früher von

Liebig und Wöhler in Abrede gestellt, neuerdings aber von Fownes, von Bunsen und Plaifayr bestätigt, nur muss die Temperatur die sein, bei welcher Kalium sich reducirt und das Stickstoffgas erhitzt angewandt werden. Baryt wird als kohlensaures Salz angewandt, welches man mit Pech, Steinkohlentheer, Harz und mit Sägespänen, Holzkohlen oder Koks vermengt (letztere Substanzen sollen das Gemeng porös machen) und calcinirt; über diese Masse leitet man in einer passenden Röhre bei hoher Temperatur Luft oder Stickstoff hinweg oder bei Rothglühhitze ein Gemeng von Leuchtgas mit Stickstoff; reichlicher fällt die Quantität des Cyans aus, wenn man den kohlensauren Baryt statt mit blosser Kohle mit stickstoffhaltigen organischen (thierischen) Substanzen mengt und calcinirt und bei Glühhitze Luft oder Stickstoff über das aufgelockerte Gemeng hinwegleitet. Neuerlich haben Beilstein und Geuther gefunden, dass wenn Kohlenoxydgas zu NatriumAmid (NaH_2N) geleitet wird, letzteres schon bei mässiger Wärme in Fluss und ins Kochen komme, wobei sich viel Ammoniak entwickle; die wieder erstarrte Masse bestehe aus Cyan-Natrium und Natron. Die Genannten halten das Ammoniak für ein secundäres Product und drücken den ursprünglichen Vorgang durch die Formel aus: $NaH_2N, 2CO = NaC_2N, 2HO$; man könnte jedoch meinen, das Ammoniak bilde sich gleich von Anfang an und es würden dann 3 NaH_2N mit 4CO erzeugen $2NaC_2N, NaO, H_2N, 3HO$. Ebenso entsteht Cyan bei Einwirkung von Kohlensäure und KohlenstoffBisulphid auf das NatriumAmid; mit letzterem wird das Cyan jedoch geschwefelt. Am gewöhnlichsten gewinnt man das Cyan, indem man kohlensaures Kali mit stickstoffhaltigen organischen Körpern gemengt, heftig erhitzt, oder auch nur mit stickstoffhaltiger Kohle, wie sie bei Röstung oder trockner Destillation thierischer Substanzen zurückbleibt; hier wirkt Eisen auf eine merkwürdige Weise unterstützend. Es verdient gewiss Aufmerksamkeit in hohem Grade, dass gerade bei diesem Processe kohlensaures Natron ohne allen Effect geblieben ist. Man hat gesagt, diess hänge davon ab, dass das Natrium sich erst in höhern Temperaturen reducire, als wo sich Cyan bilde. Diese Erklärung scheint jedoch nicht ganz übereinzustimmen mit der Bildung des Cyans durch Baryt (s. oben), welcher letzter durch Kohle allein, auch in sehr hoher Temperatur, nicht reducirbar angesehen wird. Auch in Begleitung des kohlensauren Kalis bleibt das Natron ohne Wirkung, ob man gleich behauptet hat, dass dasselbe in dieser Begleitung sich leichter reducire als für sich; denn in einem langen Processe, wo Soda haltende Pottasche in Anwendung gekommen war, zeigte sich die Soda in den endlichen Mutterlaugen, im gewonnenen Blutlaugensalze aber keine bemerkbare Spur von Natron. Nichtsdestoweniger hat man die Mutterlauge bei der Sodafabrication ziemlich reich an Cyanverbindungen befunden, und, wenn hier Kali wirklich nicht vorhanden war, so hätte man dann wohl die Bildung des Cyans in ähnlicher Weise zu erklären, wie bei Anwendung von Barytcarbonat.

Aber auch ohne Dazwischenkunft von Kalium, Natrium oder Baryum hat man Cyanbildung beobachtet: treibt man ameisensaures Ammoniak durch eine glühende Röhre, so entsteht CyanWasserstoff; lässt man Ammoniak über glühende Kohlen streichen, so bildet sich unter Entwick-

lung von Wasserstoffgas, CyanwasserstoffAmmoniak; und die gleiche Verbindung entsteht nach Kuhlmann, wenn Platinschwamm in der Wärme auf ein Gemeng von Ammoniak und Kohlenoxydgas oder auf Gemenge von Stickstoffoxyden mit den gewöhnlichen Kohlenwasserstoffgasen einwirkt; bei Erhitzung von Salpetersäure mit Weingeist und Aether erzeugt sich ebenfalls Cyan, besonders leicht und deutlich, wenn Quecksilber oder Silber in der Salpetersäure aufgelöst ist.

Endlich ist als eine reiche Quelle des Cyans die Umsetzung organischer Körper zu erwähnen, so dass man sich nicht abgeneigt fühlt, in manchen solcher Substanzen Cyan ohne Weiteres anzunehmen. Hierher gehören zunächst Harnstoff und Harnsäure. Hinsichtlich der erstern ist hervorzuheben, wie die Umsetzung des cyansauren Ammoniaks in Harnstoff leicht vor sich geht, so auch die Rückbildung des Ammoniaksalzes (wenigstens in seinen beiden Bestandtheilen) aus Harnstoff bei Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd. Den Zusammenhang der Harnsäure mit dem Harnstoff hat man wohl sonst schon geahnet, aber doch nicht recht deutlich machen können; fehlt auch jetzt noch Einiges, um dieses Ziel ganz zu erreichen, so ist doch wenigstens der Zusammenhang angedeutet unter Anderem auch durch das gleiche Product, was beim Erhitzen aus Harnstoff und Harnsäure entsteht, die Cyanursäure; abweichend vom Harnstoff giebt die Harnsäure im Anfange des Erhitzens Cyanwasserstoff, also zwei Cyanverbindungen; ob aber Cyan darin praeexistirt, lässt sich jetzt nicht bestimmen. — Unter den organischen Körpern, aus welchen Cyan besonders bei Behandlung derselben mit Kalium sich darstellen lässt, sind vorzugsweis die Amide (Imide) und Nitrile zu nennen. Das überhaupt zuerst entdeckte Amid, das Oxamid, dem die Zusammensetzungsformel $H_2C_2NO_2$ zukommt, könnte als Hydrat des Cyans $= 2HO + C_2N$, betrachtet werden (mit gleichem Rechte, wie neutrales oxalsaures Ammoniak, $H_3NHOC_2O_3 = H_4C_2NO_4$, auch ein Hydrat des Cyans $= 4HO + C_2N$ sein könnte!), und Völckel hat alles Mögliche gethan, um aus dieser Vorstellung etwas mehr zu machen, als eine blosse individuelle Meinung: den Hauptbeweis findet er in der lebhaften Einwirkung des Kaliums, die jedoch keineswegs allein von der Vereinigung des Kaliums mit dem Cyan, sondern auch von der Zersetzung des vermeintlichen Wassers abzuleiten wäre: das Kalium verbrennt allerdings mit dunkelrothem Lichte und ohne besondere Ausscheidung von Kohle und geht dabei zum Theil in CyanKalium über. (In ähnlicher Weise verhält sich Natrium, nur tritt die Einwirkung erst in höherer Temperatur ein.) Wäre die Vorstellung Völckel's richtig, so müsste, da das Cyan aus salpetersaurer Silberauflösung CyanSilber fällt, dasselbe sich auch bilden, wenn man Oxamid mit der Silbersolution kochte, was um so eher zu erwarten wäre, als die Hydrate allgemein leichter chemische Wirksamkeit zeigen, als die darin enthaltenen Körper; eine solche Bildung von Cyansilber geht aber nicht vor sich, selbst nach fünf- bis sechsstündigem Kochen. Mag nun die Ansicht über die Zusammensetzung des Oxamids sich gestalten wie sie wolle, Cyan ist in diesem Körper aus dem Grunde, weil es sich nach der Einwirkung von Kalium und Natrium zeigt, nicht gerade anzunehmen, denn

sonst wäre ja bei allen Amiden eine gleiche Voraussetzung begründet, da, soweit die Versuche reichen, aus allen dergleichen Körpern in gleicher Weise Cyan sich darstellen lässt. Allein die Beobachtung hat auch sonst gar keine Beweiskraft, weil alle Ammoniaksalze mit organischen Säuren, auch solche, welche Amide nicht bilden, wie Weinsäure, Citronsäure, Chinasäure bei gleicher Behandlung Cyan liefern. — Was die Nitrile betrifft, so könnte man in einigen die Gegenwart des Cyans fast als erwiesen annehmen. Nitrile haben mit den Amiden das gemein, dass sie bei Behandlung mit Auflösungen von Alkalien unter Zersetzung des nöthigen Wassers die Säure, aus dessen Ammoniaksalz sie hervorgingen, nebst Ammoniak liefern, nur dass bei den Amiden 1 Aequ. Wasser, bei den Nitrilen 3 Aequ. verbraucht werden. So erzeugt sich, um einige Nitrile beispielsweise anzuführen:

H_3N,	H_3	C_4	O_3	aus	3HO,	H_3	C_4	N	Acetonitril,
—	5	6	3	—	—	5	6	1	Propio —
—	7	8	3	—	—	7	8	1	Butyro —
—	9	10	3	—	—	9	10	1	Valero —
—	11	12	3	—	—	11	12	1	Caprono —

Zwei von diesen Nitrilen sind aber bis jetzt nicht aus den Ammoniaksalzen der zugehörigen Säuren erhalten, sondern als wirkliche Cyanverbindungen dargestellt worden, das zweite und das letzte; man hat sie deshalb auch nicht unter den oben gebrauchten Namen aufgeführt, wenn sie dieselben auch nach dem Verhalten mit den Alkalien verdienen, sondern nach ihrer Bildung als CyanAethyl und CyanAmyl (also $H_5C_4 + C_2N$ und $H_{11}C_{10} + C_2N$). Demgemäss sind für die übrigen oben aufgeführten Nitrile ähnliche Vorstellungen möglich gefunden worden; es lässt sich auch die Idee aufstellen und sehr wohl vertheidigen, dass hier zwischen je zwei isomeren Körpern ähnliche Verhältnisse vorkommen möchten, wie zwischen cyansaurem Ammoniak und Harnstoff. Die Umsetzungen wären also

Acetonitril	H_3	C_4	N	in	H_3	C_2	+	C_2N	Methyl Cyanid
Propio —	5	6	1	—	5	4	+	—	Aethyl —
Butyro —	7	8	1	—	7	6	+	—	Propionyl —
Valero —	9	10	1	—	9	8	+	—	Butyryl —
Caprono —	11	12	1	—	11	10	+	—	Amyl —

Hieran würden sich noch mehre andre analoge Körper anschliessen, wie das Benzonitril ($H_5C_{14}N$) und das Cumonitril ($H_{11}C_{20}N$). — Giebt es nun noch mehre andre organische Körper, aus welchen Cyan nach dieser oder jener Methode sich darstellen lässt, so mögen sie doch, da es von dieser Seite her kein Interesse gewährt, den Catalog derselben vollständig zu geben, hier übergangen werden, mit Ausnahme des Amygdalins und der Schwefel und Stickstoff enthaltenden ätherischen Oele. Ob das Amygdalin Cyan enthalte, mag dahin gestellt bleiben, es kann aber sehr leicht besonders in Verbindung mit Wasserstoff daraus erhalten werden; am merkwürdigsten ist die Bildung dieser Verbindung aus Amygdalin in Berührung mit dem Emulsin, welches in den Mandeln selbst mit enthalten ist. In den genannten ätherischen Oelen ist aber nach gewissen Versuchen und Beobachtungen Cyanmonosulphid

anzunehmen, was in sofern Aufmerksamkeit verdient, als hier fast der einzige deutliche Fall eines natürlich vorkommenden Verbrennungsproductes des Cyans vorläge, und zwar des nämlichen Verbrennungsproductes, was man auch im Mund- und Bauch-Speichel des Menschen nur in andern Verbindungen aufgefunden hat.

Die beiden Elemente des Cyans trennen sich unter verschiedenen Umständen. Starke elektrische Funken scheiden aus Cyangas alsbald schwarze Kohle ab, das Cyan muss also in seine beiden Elemente zerfallen. Ob die Wärme ebenso wirkt, d. h. ob das Cyangas, wenn man es in trocknem Zustande durch eine glühende Glas- oder Porcellan-Röhre leitet, in Kohle und Stickstoffgas zerfalle, scheint nicht untersucht zu sein. Bei der Verwerthung der an Cyan-Verbindungen reichen Mutterlaugen von Sodafabriken hat man unter langsamer Gasentwicklung eine Menge Graphit ausscheiden sehen; man setzt nämlich etwas salpetersaures Natron der Mutterlauge während des Abdampfens zu, zunächst um Schwefel-Natrium und Schwefel-Eisen zu oxydiren, was bei 127 bis 132° vor sich geht; bei dunkler Rothgluth findet die angegebene Wirkung Statt. Der Graphit bedeckt in einer dünnen Lage die schmelzende Masse und wird abgezogen; durch Behandlung mit Wasser und Salzsäure ist er leicht rein zu erhalten. P. Pauli, welcher die Beobachtung mittheilt, hat angenommen, die CyanVerbindungen enthalten den Kohlenstoff in der Form von Graphit, was wohl kaum zuzugeben sein dürfte, da Graphit Kohlenstoff von bestimmter Aggregationsform ist, in eine chemische Verbindung aber nimmermehr ein Element in einem bestimmten Cohäsionszustande eingeht. Die Angabe Berzelius', dass das Cyan in Verbindung mit einigen Metallen beim Erhitzen in entweichendes Stickstoffgas und in Kohle, welche mit den Metallen chemische Verbindungen eingehe, sich zersetze, hat sich längst als ungenau herausgestellt, da bei vollkommener Trockenheit das Stickstoffgas in nicht gleich bleibender Menge, und wenigstens in Glasgefässen niemals bis zur vollständigen Zersetzung des vorhandenen Cyans sich entwickelt: wahre chemische Verbindungen der betreffenden Metalle mit Kohle sind zudem bis jetzt nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen. Oxydirenden Einflüssen widersteht das Cyan, offenbar wegen seines 46,1% betragenden Kohlenstoffs sehr wenig. Ein dünner Strom von Cyangas kann in der atmosphärischen Luft entzündet werden und giebt eine bläuliche, mit Purpur gemischte Flamme. Das Cyangas verpufft mit Sauerstoff gemengt im Eudiometer äusserst heftig, man beobachtet hierbei eine bläuliche Flamme; aber die Zersetzung erstreckt sich nie auf alles Cyan, nur wenn man noch Wasserstoffgas dem Gasgemeng zusetzt, wird der Kohlenstoff vollständig verbrannt; Platinschwamm veranlasst die gleiche Verbrennung des Kohlenstoffs, aber sehr langsam. Leicht und sicher verbrennt der Kohlenstoff im Cyan, wenn man das letztere in Gasform über manche Metalloxyde, wie von Kupfer, Eisen u. a. in Glühhitze hinwegleitet, oder Verbindungen des Cyans, gemengt mit solchen Oxyden, hinreichend stark erhitzt. Das Zerfallen des Cyans in die beiden Elemente wird unterstützt, wenn auch der Stickstoff in eine Verbindung eingehen kann; diese Verbindung ist Ammoniak: die Zersetzung wird

also leicht unter Mitwirkung von Wasser vor sich gehen. Es lässt sich annehmen, die erste Einwirkung des Cyans auf reines Wasser werde der des Chlors auf Wasser analog sein, dass nämlich unter Zersetzung des Wassers sowohl Cyanwasserstoff als Cyanoxyd entstände. Von diesen beiden Producten ist aber das letztere besonders leicht zersetzbar unter Mitwirkung der Bestandtheile des Wassers, indem aus C_2NO und 3HO sehr rasch H_3N und $2CO_2$ sich bilden; aber durch Vereinigung von noch unzersetztem Cyanoxyd mit WasserAmmoniak kann bei gesteigerter Temperatur Harnstoff ($H_4\,C_2\,N_2\,O_2$) sich bilden. Cyanwasserstoff kann mit Wasser in ameisensaures Ammoniak sich umsetzen ($4HO, HC_2N = H_3NHO\,HC_2O_3$). Ferner kann aus C_2N und 3HO Ammoniak und Oxalsäure (H_3N und C_2O_3) sich erzeugen, und diese Zersetzung, sowie die Entstehung von Cyan beim Erhitzen von oxalsaurem Ammoniak und von Oxamid hat zur Idee Veranlassung gegeben, das Cyan sei das Nitril der Oxalsäure $= H_3N, C_2O_3 - 3HO = C_2N$. Indessen weicht doch das Cyan von andern Nitrilen in seinen Eigenschaften, namentlich seinen Verbindungsverhältnissen zu bedeutend ab, als dass man der Idee viel Gewicht beilegen könnte. Und endlich hat man einen braunen Körper entstehen sehen, dessen Zusammensetzung verschieden angegeben worden ist: nach Pelouze und Richardson soll er $= 2HO + 2C_2N$ sein; nach Johnston aber auf 3 Aequ. der nämlichen Körper noch ausserdem 1 Aequ. Ammoniak und 1 Aequ. Sauerstoff enthalten (also $= H_3N + 3HO + 3C_2N + O$). Darin kommen die Meisten überein, dass beim Erhitzen des Cyans ein brauner Körper zum Vorschein kommt, den man *Paracyan* nennt und den man für ein polymeres Cyan ansieht; Zusatz von Ammoniak oder von starken Basen beschleunigen die Veränderung des Cyans durch die Bestandtheile des Wassers, während Säuren dieselbe aufhalten.

Chlor, Brom, Iod haben keine erhebliche Wirkung auf trocknes Cyan, selbst auf dasselbe in vielen Verbindungen: bei Gegenwart von Wasser bewirkt Chlor die Bildung von Chlorwasserstoff, Ammoniak und Kohlensäure; die andern Combustoren wirken schwächer und langsamer. Schwefel scheint auf reines Cyan gar nicht zu wirken; in manchen Verbindungen wird der Kohlenstoff des Cyans durch den Schwefel verbrannt, in der Regel nur theilweis.

Das Cyan, durch Erhitzung einiger Cyanide, wie HgCy, AgCy u. a. isolirt zu erhalten, hat unter den gewöhnlichen Umständen die Form von Luft, von 1,8064 spec. Gew. nach Gay Lussac, 1,80395 nach Thomson. Das Cyan kann aber durch vermehrten Druck und durch Entziehung von Wärme tropfbar flüssig werden: die hier entstehende Flüssigkeit ist farblos, sehr beweglich, noch bei — 18° flüssig, von 0,91 spec. Gew. und verhältnissmässig langsam unter starke Wärmebindung sich vergasend. Das Cyan besitzt einen eigenthümlichen Geruch und bewirkt in der Nase und im hintern Theile der Mundhöhle ein eigenthümliches stechendes Gefühl. Es löst sich zu 4½fachem Volum in Wasser auf, welche Auflösung sich alsbald zersetzt. Weingeist löst sein 23faches Volum auf, Aether etwa nur so viel als Wasser; die weingei-

stige Lösung zersetzt sich um so leichter und rascher, je mehr Wasser zugegen ist.

Hinsichtlich des chemischen Verhaltens steht das Cyan so ziemlich einzig da: es theilt mit nicht viel andern zusammengesetzten Körpern die Eigenschaft, sich mit Elementen zu vereinigen, wenn auch die Vereinigung meistens indirect geschieht; aber in den meisten Verbindungen hat es auf das Bestimmteste den Charakter eines Combustors und in dieser Hinsicht kann es mit keinem andern Körper zusammengestellt werden. Den verbrennlichen Körpern gegenüber hält es im Allgemeinen die nämlichen Verhältnisse ein, wie die andern Combustoren; aber einige dieser Verbrennungsproducte haben hier und da einen andern Charakter als die Oxyde und Sulphide und schliessen sich am genauesten an die Fluoride, Chloride, Bromide und Iodide an. Wie die meisten andern Combustoren ist auch das Cyan als Ganzes verbrennlich, d. h. es vereinigt sich mit fast allen Combustoren als Ganzes, namentlich mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Iod, Schwefel, Selen. In diesen Verbindungen herrscht das Verhältniss 1 : 1 vor, und man erhält hier, wenigstens mit Sauerstoff und Schwefel, wohlausgesprochene Säuren. Der Sauerstoff scheint sich noch zu 3 Aequiv. mit dem Cyan verbinden zu können, der Schwefel wenigstens noch zu 2 Aequiv., vielleicht auch zu 3 Aequiv.; doch herrschen über diese höhern Verbrennungsstufen noch verschiedene Ansichten.

So haben wir im Allgemeinen, namentlich im Verhältnisse zum Sauerstoff drei Arten von Combustoren, solche, die 7 und 5 Aequiv. aufnehmen, Chlor (Brom), Iod, solche, die mit 3 und 2 Aequiv. sich verbinden, Schwefel, Selen, Tellur und endlich Cyan, was nur undeutlich mit mehr als 1 Aequiv. Sauerstoff oder einem andern Combustor sich zu vereinigen vermag.

Das isolirte Cyan wird neuerlich für einen gepaarten Körper $= Cy + Cy$, entsprechend dem Typus HH, angesehen, eine Ansicht, welche sich gerade hier wissenschaftlich nicht unterstützen lässt: weder in der Darstellung, noch in den Eigenschaften des isolirten Cyans, noch in seinen Verbindungen ist irgend eine Veranlassung zu so einer Vorstellung aufzufinden. Man führt für die Ansicht an die unpaare Anzahl von Stickstoff, wenn man C_2N annimmt, die paare Anzahl ist aber weit von einem Naturgesetze entfernt; ferner soll für die Annahme von C_4N_2 die Condensation der Elementenvolume auf 4 Volume sprechen, aber auch in dieser Condensation ist kein Gesetz zu erblicken; und endlich ist die Analogie mit andern isolirten Radicalen hervorgehoben worden, aber eine Verdoppelung von Chlor, Brom, Iod ist ebensowenig wie die des Cyans zu rechtfertigen, und die Verdoppelung der organischen s. g. Radicale beruht nur auf gewissen Hypothesen, welche möglicher Weise unrichtig sind. Andre haben angenommen (welche Annahme mit der eben vorgetragenen sich nicht vereinigen lässt), das Cyan habe dreierlei Verbindungsverhältnisse, die also unter einander nicht isomer, sondern nur polymer seien, es sei einatomig als Cyan, zweiatomig als Fulminan, dreiatomig als Prussian. Diese Vorstellung ist hauptsächlich nach den Verbindungen mit den Combustoren, nicht nach den Verbindungen mit den Combustibilien gemacht, kann also als nicht allgemein gültig bei Seite gesetzt werden. An den passenden Orten wird man darauf zurückkommen.

Anhang: Paracyan.

Es ist Seite 6 eines Veränderungsproductes des Cyans Erwähnung gethan worden, welches nach den früher angestellten Versuchen gleiche Mischung mit dem Cyan haben sollte: daher der Name. Ein ähnlicher oder gleicher Körper ist später bei andern Gelegenheiten beobachtet worden. Weitere Versuche und Beobachtungen haben etwas andres gelehrt; man ist jedoch auch bis in die neueste Zeit noch nicht zur Lösung vielfacher Widersprüche unter den Gelehrten hinsichtlich des unter obigen Namen aufgeführten Stoffes gekommen, und daher mögen die einzelnen Angaben historisch und so kurz als möglich zusammengestellt werden.

Mit der Untersuchung des schwarzen Rückstandes, welcher beim Erhitzen des Cyanquecksilbers zurückbleibt, hat sich, wie es scheint, Johnston zuerst beschäftigt: der Körper verbrennt sehr schwierig, ohne Flamme und ohne Rauch und schmilzt nur im Platin- oder Silbertiegel erhitzt, bevor er verfliegt. Man fand ihn aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehend, und zwar ganz wie Cyan zusammengesetzt. Der Körper ist in Wasser, Weingeist, Salpetersäure und Ammoniak unlöslich, zum Theil in Aetzkali; die Auflöslichkeit hängt, so glaubt man, mit einer Veränderung der Substanz zusammen und man sollte meinen, dass diese auch Statt finden müsste bei der Auflösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure; man erhält hier in der Wärme eine gelbbraune Flüssigkeit.

Von gleicher Zusammensetzung erhielt Johnston einen auch im Aeussern gleichen Körper, als er Cyangas in Weingeist bis zur Sättigung einleitete und die Lösung gut verschlossen stehen liess: es setzt sich eine braune Masse ab, welche gut auszuwaschen ist. Dieselbe hält viel Wasser zurück, welches bei 100° nicht fortgeht, wohl aber in höherer Temperatur. Verdampft man in einer Retorte den Weingeist gleich über der braunen Ausscheidung, so ist der Rückstand dunkel-chocolatfarben und schmeckt und riecht wie Rhabarber; bei weiterer Erhitzung erheben sich weisse Dämpfe, welche sich zu einer gelben, wie Rhabarber riechenden und schmeckenden Substanz verdichten; der Rückstand ist eine in Scheiben zusammenhängende, glänzende, kohlige Substanz, die die Zusammensetzung des Cyans zeigt. Die nicht geglühte chocolatfarbene Masse lösst sich in Aetzkali unter Ammoniakentwicklung vollständig auf, wird also hierbei zersetzt. — Mit Cyangas gesättigtes Wasser giebt ein ähnliches Product, aber da Wöhler ausserdem Harnstoff und noch zwei andere farblose krystallisirbare Substanzen im Wasser auffand, so wird die Angabe Johnston's über die Zusammensetzung des schwarzen Körpers etwas zweifelhaft. — Aehnliche braune Substanzen sah Wöhler auch bei freiwilliger Zersetzung der Blausäure und bei Einwirkung von Cyan auf Aetzammoniak entstehen. — Nach spätern Untersuchungen Johnstons soll der Körper, welcher aus der weingeistigen Lösung des Cyans entsteht, mit dem aus Blausäure identisch sein und ihm die Zusammensetzungsformel $2HO + HC_3N_2$ zukommen: erst beim Erhitzen gehe derselbe unter Ausgabe von $H_3N\,CO_2$ in Paracyan über. Berzelius bezweifelt die Richtigkeit dieser Angabe, da bei Gegenwart von Wasser $H_3NHO\,CO_2$ sich bilden müsse. Nach Johnston giebt die Auflösung des erwähnten Körpers in concentrirter Schwefelsäure ein krystalli-

sirendes Salz mit Quecksilberoxyd und die gelbgefärbte Lösung in Salpetersäure mit Wasser einen gelben Niederschlag, welchen Johnston *Paracyansäure* nennt. Dieselbe enthält Kohlenstoff und Stickstoff im Verhältnisse wie Cyan und giebt beim Erhitzen Cyan und Kohlensäure nebst einem Rückstand von Paracyan. Nach der Zusammensetzung der Salze von Quecksilbersemioxyd und von Silbermonoxyd müsste der Paracyansäure die Formel C_8N_4O zukommen.

Den ausgesprochenen Zweifel über die Zusammensetzung des s. g. Paracyans unterstützten einige Angaben Boullay's d. J., welcher das Verhältniss von Kohlenstoff zu Stickstoff wie 5 : 1 fand. Derselbe beobachtete saure Eigenschaften an der Substanz und schlug, um ihre Aehnlichkeit mit Ulmine und ihren Stickstoffgehalt anzuzeigen, dafür den Namen *Azulminsäure* vor; nach seiner Behauptung wäre der schwarze Körper, welcher bei Auflösung von Gusseisen in Salpetersäure zurückbleibt, dieselbe Substanz.

Harald Thaulow machte 1842 eine Untersuchung bekannt über das Paracyan aus Cyansilber und ward zu der Meinung geführt, dass das beim Erhitzen des Cyansilbers sich entwickelnde Gas vom Cyan verschieden sei einigen Eigenschaften nach, nicht nach der Zusammensetzung; hiernach hielt er sich für berechtigt, ihm einen besondern Namen zu geben und nannte es *Carbazotgas*. Wöhler beobachtete anfangs darin Silber; doch ist dieser Gehalt später nicht bestätigt worden. Berzelius vermuthet, dass in der dreifachen Modification des Cyans wohl das Bestehen der drei procentisch gleich zusammengesetzten, aber doch verschiedenen Cyanchloride begründet sei. Da spätere Untersuchungen gezeigt haben, dass das Carbazotgas vom Cyangas in keinem Punkte sich unterscheide, so können wohl Thaulow's weitläufige Angaben über die Eigenschaften des „Carbazotgases“ hier übergangen werden. — Aus dem Rückstande, welcher beim Erhitzen des Cyansilbers zurückbleibt und oft genug *Paracyansilber* genannt wird (es soll genau Ag_2Cy sein, was aber selten wirklich, also nur zufällig, zu beobachten ist), hat Thaulow Paracyan dargestellt, indem er zuerst soviel als möglich Silber durch Salpetersäure auszog und dann die rückständige kohlige Masse mit concentrirter Schwefelsäure behandelte: es entstand eine dunkelbraune Lösung, aus der durch Wasser das Paracyan silberfrei niedergeschlagen ward. Dasselbe war nach dem Trocknen braun und pulverförmig, unlöslich in Wasser und Weingeist, löslich aber in concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, sowie in aetzendem und kohlensaurem Kali: die Auflösungen sehen braun aus. Das gleiche braune Paracyan sollte nach Thaulow sich gewinnen lassen, wenn man Cyanblau oder Cyan-Eisenblei der trocknen Destillation unterwürfe und den mit Salpetersäure ausgezogenen Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure behandelte: durch Wasser würde dann das Paracyan gefällt. Berzelius hat den so vorgeschriebenen Versuch wiederholt, aber den angegebenen Erfolg nicht gesehen. — In der nächstfolgenden Zeit ist von Spencer nur eine Methode bekannt gemacht worden, Paracyan oder einen ähnlichen Körper zu erhalten. Man soll in eine concentrirte Auflösung von Cyankalium Chlorgas leiten oder Brom oder Iod zufügen; die Flüssigkeit färbt sich dunkel-scharlachroth und erhitzt sich über 80°; es bilden sich weisse Dämpfe über derselben, welche von Salmiak herrühren sollen: also wird auch hier Cyan zersetzt. Aus der

jetzt der Ruhe überlassenen Flüssigkeit setzt sich das Paracyan in reichlicher Menge ab: man entfernt die scharlachgefärbte Flüssigkeit, welche noch eine kleine Portion Paracyan liefern kann, durch Filtriren und reinigt sie durch Auspressen und Auswaschen mit eiskaltem Wasser. Eine Analyse dieses Körpers ist nicht angeführt und nur erwähnt, dass die Substanz sich bis zu einem gewissen Grade in Wasser löse.

Eine ausführliche und gründliche Untersuchung über das s. g. Paracyan lieferte dagegen Delbrück, welcher alle angegebenen Methoden probirte und lauter Körper von ungleicher Zusammensetzung erhielt. Beim Erhitzen von Cyansilber kam ein Gas zum Vorschein, was ein Gemeng von Cyan- und Stickstoffgas war; also musste das vermeintliche Paracyansilber ebenfalls eine andere Mischung haben, als man angenommen; die Formel Ag_2C_2N passte durchaus nicht. Liebig hatte schon nachgewiesen, dass das Paracyansilber beim Glühen Cyan- und Stickgas im Verhältniss = 3 : 1 entwickelte, Delbrück fand das Verhältniss = 1,66 : 1 = 5 : 3; im rückständigen Silber ergab sich noch 5% Kohlenstoff und 2% Stickstoff. Ebensowenig konnte Delbrück bestätigen, was Liebig angegeben, dass das Paracyansilber aus Mellonsilber und Kohle bestehe: es liess sich Mellon in keiner Weise nachweisen. — Paracyan durch Chlor aus Cyankalium dargestellt ist kein reines Präparat: es löst sich zum Theil mit brauner Farbe in Wasser auf und der Rückstand löst sich in Salpetersäure auf, vielleicht zu Johnston's Paracyansäure. — Auflöslich ist auch zum Theil das Paracyan aus feuchtem Cyanquecksilber dargestellt; dasselbe färbt bisweilen das Cyanquecksilber, was dann durchaus nicht weiss erhalten werden kann. Dieses Paracyan, mit Wasser ausgezogen, giebt einen Rückstand, welcher doppelt so viel und mehr Kohlenstoff enthält als Cyan. — Aehnlich verhält sich das Paracyan, was bei Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Cyankalium entsteht. — Der Absatz aus Cyanwasserstoff giebt beim Erhitzen (nicht, wie Johnston angegeben, Kohlensäure und Ammoniak, sondern) Cyanwasserstoff, rein und mit Ammoniak verbunden; der geringe Rückstand enthält mehr Kohlenstoff als das Cyan. — Schlüsslich wird das Paracyan aus Cyansilber und Cyanquecksilber für das reinste erklärt. Dieses wird durch Salpetersäure nicht verändert, wohl aber die andern Paracyane, welche in Salpetersäure sich auflösen, aus welchen Auflösungen Wasser gelbe Praecipitate erzeugt. Die salpetersaure Lösung liefert mit Silbersolution sogleich einen Niederschlag, und im Filtrat erscheint auf Zusatz von Ammoniak ein dicker brauner Silber haltender Niederschlag. Ammoniak giebt aber auch ohne Silber einen braunen Niederschlag. Mit Ammoniak genau neutralisirt lieferte die Flüssigkeit mit essigsaurem Blei einen dicken weissen Niederschlag, mit Kupferauflösung einen hellgrünen, mit Mangan einen hellbraunen. Der Silberniederschlag sollte, wie Johnston angegeben = $AgOC_8N_4O$ sein, also 52% Silber enthalten; Delbrück konnte kein Silbersalz erhalten, was mehr als 32% Silber geliefert hätte; auf Zusatz von ein wenig Ammoniak zur abfiltrirten Flüssigkeit entstand ein Niederschlag mit 19,35% Silber und als Ammoniak in schwachem Ueberschuss zugesetzt ward, ein Praecipitat mit nur 3,1% Silber. — Paracyan aus Cyanquecksilber betrug etwa $^1/_{11}$ des im letztern enthaltenen Cyans und verflüchtigte sich in trockner Kohlensäure erhitzt vollständig als Cyangas; das Paracyan aus Blau-

säure hinterliess hierbei nur wenig Kohle, frei von Stickstoff. In Wasserstoff erhitzt gab das Paracyan Cyanwasserstoff und Ammoniak; reiner Kohlenstoff blieb zurück. Chlor erzeugt mit dem Paracyan aus Cyanquecksilber kein Cyanchlorid, wohl aber entsteht gasförmiges und festes Cyanchlorid aus den andern Paracyanen. Schwefel wirkt nicht auf Paracyan.

Die Angaben Liebig's und Delbrück's über das Paracyansilber sind von Rammelsberg nicht bestätigt worden, indem dieser behauptet, aus Cyansilber werde beim Erhitzen zuerst das halbe Gewicht des Cyans unzersetzt ausgetrieben. Im Uebrigen hat Rammelsberg mehre einfache und doppelte Cyanide der trocknen Destillation unterworfen, und in den Rückständen, wenn sie Stickstoff neben dem immer vorhandenen Kohlenstoff enthielten, oft Paracyan angenommen.

Die neuesten Untersuchungen hat Playfair veröffentlicht. Werden gleiche Aequivalente von Cyaneisenkalium, Aetzkali und Cyanwasserstoff in concentrirten Auflösungen zusammengebracht, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, dann roth und fast schwarz; unter Entwicklung von nur wenig Gas entsteht ein röthlich-schwarzer Niederschlag, am schnellsten bei Erwärmung; bei Verdünnung muss bis zum Kochen erhitzt werden. Der Niederschlag ist kaum in Wasser löslich, leicht in aetzenden Alkalien und aus diesen Lösungen durch Säuren wieder fällbar. Beim Trocknen schwindet derselbe sehr stark; lufttrocken verliert er bei 100° $10^1/_2$ Aequiv. Wasser, liefert aber bei der Analyse keine constanten Resultate:

H	3,40	3,39	3,32	3,32	3,25
C	40,05	40,24	42,05	42,42	38,92
N	41,62		42,78		
O	14,93		11,85		

Also durchaus kein Paracyan! Kohlenstoff und Stickstoff sind in ganz andern Verhältnissen vorhanden, als Cyan, etwa wie 7 : 3. Bei Behandlung von Cyankalium mit Chlor erhielt Playfair ähnliche Ergebnisse:

H	3,15	3,0	3,03
C	36,22	35,2	35,20
N		42,3	
O		19,5	

Hier zeigt sich ziemlich genau das Verhältniss von Kohlenstoff zu Stickstoff wie im Cyan, aber da Wasserstoff und Sauerstoff nicht in dem Verhältnisse wie im Wasser vorhanden sind, so müsste man wenigstens Wasserstoff mit Kohlenstoff und Stickstoff in Verbindung annehmen, was also immer wieder auf eine vom Cyan verschiedene Mischung führen würde.

Hiermit ist also der im Anfange dieses Abschnitts gethane Ausspruch über die Unzulänglichkeit unserer Kenntnisse vom s. g. Paracyan hinreichend gerechtfertigt.

Verbindungen des Cyans mit verbrennlichen Körpern.

Allgemeines.

Es ist oben schon angegeben worden, dass das Cyan nach Art der Combustoren mit den verbrennlichen Körpern sich verbinde, wenn auch die Verbindung in der grossen Mehrzahl von Fällen nur indirect vor sich gehe, und dass auch die Verhältnisse, welche bei diesen Verbindungen hervortreten, mit denen übereinkommen, welche die andern Verbrennungsunterhalter beobachten. Man nennt diese Verbindungen der Analogie nach im Allgemeinen *Cyanide*, für manche hat man auch den Namen Cyanür in Anwendung gebracht.

Hier folgt die Uebersicht der wirklichen und vermeintlichen Cyanide.

H Cy
Ka Cy Na Cy Li Cy Ba Cy Sr Cy Ca Cy
Mg Cy Be Cy Y Cy La Cy Th Cy ($Al_2 Cy_3$)
Fe Cy Ni Cy Co Cy Mn Cy Cr Cy (Ce Cy) Ur Cy
$Fe_2 Cy_3$ Co_2Cy_3 Mn_2Cy_3 Cr_2Cy_3 (Ce_2Cy_3) $Ur_2O_2 Cy$
(Mo Cy)
(Mo Cy_2) (Va Cy_2)
(Mo Cy_3) (Va Cy_3) (WCy_3) (Ta Cy_x) (Nb Cy_x) (Zr Cy_2)
Ag_2Cy Cu_2Cy
Pb Cy Ag Cy Hg Cy Cu Cy Zc Cy CdCy Pd Cy
Pd Cy_2
Pt Cy (Sn Cy) (Ti Cy) Ru Cy Os Cy
Pt Cy_2 (Sn Cy_2) Ti Cy_2 Ir_2Cy_3 Rh_2Cy_3
Au Cy
Au Cy_3 (Bi Cy_3)

Nicht wenige von diesen Cyaniden sind noch nicht für sich bekannt, ja von einigen ist es noch gar nicht ausgemacht, ob sie in den Verbindungen, in denen man sie annimmt, wirklich bestehen.

Nur ein oder zwei Cyanide hat man bis jetzt direct durch Vereinigung der Elemente darstellen können, das vom Kalium und vom Natrium: bei gewöhnlicher Temperatur geht die Absorption des Cyangases durch die genannten Alkalimetalle nur langsam vor sich, weil dieselben mit Cyankalium oder Natrium überzogen werden und im Innern also nicht mehr mit dem Gase in Berührung kommen können, in höhern

Temperaturen geht die Absorption rascher vor sich. Kalium und Natrium entziehen auch andern Elementen das Cyan, so dem Wasserstoff, überhaupt allen Elementen, mit welchen man Versuche angestellt hat. Ein sehr gewöhnlicher Weg, auf welchem man die Darstellung der Cyanide versucht hat, ist der, Oxyde, auch wohl einzelne Salze derselben, mit Cyanwasserstoff in Wechselwirkung zu bringen: dieser ist ganz besonders anwendbar bei den Gliedern der Silbergruppe; auf den ersten Blick befremdet es, dass derselbe bei den Alkalien nicht oder nur unter besondern Verhältnissen zum Ziele führt, ebenso bei der Eisengruppe. Statt des Cyanwasserstoffs hat man oft genug Cyankalium in Anwendung gebracht, welches jedoch noch eine Nebenwirkung besitzt, wodurch die Bildung mancher Cyanide unterstützt wird, nämlich solcher Cyanide, welche dem Cyankalium gegenüber sich wie Cyanosäuren verhalten. Hier kann zwar wohl alles Oxyd durch Cyankalium in Cyanid umgewandelt werden, während Kaliumoxyd entsteht, aber es wird nicht alles Cyankalium in Kaliumoxyd umgewandelt, auch bei dem grössten Ueberschusse von Metalloxyd: sowie nämlich durch die entstandene Cyanosäure das noch unveränderte Cyankalium gesättigt worden ist, hört die Veränderung dieses Cyankaliums durch das gegebene Metalloxyd, was die Cyanosäure geliefert hat, auf. Der nämliche Umstand erklärt wohl auch die Bildung vieler Cyanide, deren verbrennliche Elemente in unverbundenem Zustande das Cyan dem Kalium entziehen: so werden Gold, Platin, Silber, Kupfer u. a. beim Schmelzen mit Cyankalium sehr beträchtlich angegriffen, ja selbst auf Cyankalium, was in Verbindungen sich befindet, findet manchmal eine gleiche Wirkung Statt. Quecksilbercyanid ist in einem einzigen Falle zur Bildung eines Cyanids, nämlich des vom Palladium, in Anwendung gekommen. Endlich ist noch zu erwähnen, dass Cyanide gebildet werden, wenn sie sogleich bei ihrer Entstehung in neue Verbindungen übergehen können; so scheint sich Eisensesquicyanid nicht zu bilden, wenn Eisen-Sesquichlorid oder Sesquioxydsalze mit reinem Cyankalium zusammenkommen, wohl aber wenn das letztere mit Eisenmonocyanid oder mit Cyaniden von Kupfer, Silber u. a. m. vereinigt, angewandt wird. In dergleichen Verbindungen sind eben einige Cyanide nur bekannt oder angenommen.

Die Cyanide werden zersetzt durch Electricität und Wärme. Ueber die Wirkung der erstern sind nur wenig Versuche angestellt. Der Wärme widerstehen nur wenige Cyanide, eigentlich nur die der Alkalimetalle und des Chromsesquicyanids bis zu einem gewissen Grade. Die übrigen werden im Ganzen genommen leicht zersetzt. Einige geben die ganze Masse von Cyan oder einen Theil desselben ab, wie die Cyanide von Quecksilber und Silber. Andre können über einen gewissen Punkt nicht erhitzt werden, ohne dass ein Theil oder die ganze Menge des Cyans zersetzt würde; nach älteren Beobachtungen oder Angaben sollten dergleichen Cyanide in Kohlenstoffmetalle unter Ausgabe von Stickstoffgas übergehen, was neuere Beobachtungen nicht ganz bestätigt haben: es bleibt wohl überall Stickstoff im Glühungsrückstand zurück und man hat daher Paracyan oder auch Mellon darin angenommen. — Anders gestalten sich die Zersetzungen der Cyanide in der Hitze, wenn Wasser

zugegen ist, was für gewöhnlich Statt findet: dann entweicht der Stickstoff in der Regel vollständiger und zwar grösstentheils als Ammoniak; der Sauerstoff des zersetzten Wassers dient aber zur Oxydation des vorher mit dem Cyan verbundenen Metalles und des Kohlenstoffs; oft bildet sich Ameisensäure. Auch hier sind noch lange nicht alle Cyanide in dieser Hinsicht untersucht. Nach Reinoso geben die Cyanide der s. g. Metalle mit Wasser bis 280° erhitzt Metalloxyd, ameisensaures und kohlensaures Ammoniak, Quecksilber- und Silber-Cyanid aber neben den reinen Metallen blos kohlensaures Ammoniak.

In Berührung mit freiem Sauerstoff und mit mehren durch Kohle leicht zersetzbaren Oxyden lassen sich die Cyanide in der Hitze gewöhnlich sehr vollständig zersetzen, indem das Cyan mehr oder minder leicht zerstört wird. Das Cyankalium kann auch anfänglich zu cyansaurem Kali verbrennen.

Chlor und Brom, zum Theil auch Iod wirken wohl überall zersetzend auf die Cyanide: das Cyan wird zunächst von seinem Metalle abgeschieden, und verbindet sich dann häufig mit jenen Combustoren. Auch hier bewirkt das Wasser eine Aenderung im Processe, indem unter Bildung von Chlor- und Brom-Wasserstoff, der Sauerstoff Oxydation des Kohlenstoffs herbeiführt; der Wasserstoff von zersetztem Wasser erzeugt aber auch in oben schon erwähnter Weise Ammoniak.

Der Schwefel zersetzt wohl alle Cyanide: es werden nicht blos die Radicale, sondern es wird auch das Cyan geschwefelt. Bei Ueberschuss von Schwefel und gehöriger Steigerung der Temperatur wird wohl in der Regel Schwefelkohlenstoff gebildet. Selten treten bei Gegenwart von Wasser andre Zersetzungen auf.

Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen wohl alle Cyanide, die letztre unter gleichzeitiger Zersetzung von Wasser. Verdünnte Sauerstoffsäuren zersetzen einige Cyanide sehr leicht, andre nur sehr langsam und bei längerem Kochen, manche gar nicht.

Chloride, Bromide, Iodide und Sulphide veranlassen die verschiedensten Zersetzungen der Cyanide. Die Verbrennungsproducte des Wasserstoffs zersetzen die Cyanide noch allgemeiner als die Sauerstoffsäuren: die Monocyanide von Gold und Platin widerstehen jedoch auffallend genug auch diesen Zersetzungen.

Von den einfachen Cyaniden hat nur das vom Wasserstoff über + 27° Gasform; dasselbe ist das einzige, was unter den gewöhnlichen Umständen tropfbar-flüssig sein kann, unter + 27°; die übrigen sind bei gewöhnlicher Temperatur starr, besitzen aber nicht sehr oft Krystallisationsfähigkeit. Sie sind in der Mehrzahl farblos; gefärbt sind die Cyanide der Eisengruppe (gelb, grün, braun, roth), das eine Cyanid des Kupfers, Cyanide von Platin und Gold. Die nicht krystallisirten oder krystallinischen sind matt, die andern glas- oder wachsglänzend, nur vom Eisenmonocyanid wird angegeben, es könne Metallglanz zeigen, vielleicht auch das Semicyanid des Silbers. Wärme und Electricität leiten die Cyanide schlecht. In der Wärme kommen mehre in Fluss, ohne oder ehe dass sie sich zersetzen; flüchtig ist wohl kein Cyanid, ausser dem des Wasserstoffs. In Wasser sind nur wenige leicht löslich, die grössere Anzahl ist unlöslich; es kommt auch der Fall vor, dass

durch Wasser eine Zersetzung der Cyanide herbeigeführt wird; hierher gehören, wie es scheint, selbst die der Alkalimetalle, welche wenigstens, sowie sie mit Wasser zusammenkommen, sogleich nach Cyanwasserstoff riechen; vom Calcium kennt man nicht einmal das reine Cyanid, sondern blos die Auflösung von Kalk in Cyanwasserstoff-Wasser, welche beim Abdampfen reinen Kalk hinterlässt.

Ueber das chemische Verhalten der Cyanide gegeneinander gebe ich hier in der Hauptsache Das wieder, was ich 1855 in einem Programm auseinandergesetzt habe; dasselbe ist abgedruckt im Arch. der Pharm. CXXXVIII. 145 ff.

Die Cyanide verhalten sich untereinander wie die Oxyde, Chloride und andere Verbrennungsproducte: sie können sich chemisch mit einander verbinden. Die Verhältnisse erscheinen hier etwas anders als bei den andern Verbrennungsproducten, den Oxyden, Sulphiden u. a. m. und diess hat zu mancherlei hemmenden und verwirrenden Ansichten Veranlassung gegeben. Vor allen Dingen folge hier eine Uebersicht der mehr oder minder sicher bekannten Verbindungen zweier Cyanide, in ähnlicher Weise zusammengestellt, wie die Salze in des Verf.'s System der anorganischen Chemie S. 479 fgg.

$AuCy_3$ + HCy						
	H_3NHCy	KaCy				AgCy
Fe_2Cy_3 + 3HCy						
	$3H_3NHCy$	3KaCy	3NaCy	3BaCy	3SrCy	3CaCy
	3MgCy					
	3MnCy	3FeCy	3CoCy	3NiCy	$(3Ur_2O_2Cy)$	
		$1^1/_2$				
		1				
	3PbCy	3AgCy	3CuCy	$3Cu_2Cy$	3ZcCy	3CdCy
					(3SnCy)	
Mn_2Cy_3 +		3Ka\|Cy				
	3MnCy	(3FeCy)				
	3PbCy	3AgCy	3CuCy	$3Cu_2Cy$	3ZcCy	
Co_2Cy_3 + 3HCy						
	$3H_3NHCy$	3KaCy	3NaCy	3BaCy		
	(3MnCy)	(3FeCy)	3CoCy	3NiCy		
	3PbCy	3AgCy	3CuCy		3ZcCy	
Cr_2Cy_3 + 3HCy						
		3KaCy		3BaCy		
		3FeCy	3CoCy			
	3PbCy	3AgCy	3CuCy		3ZcCy	
Ir_2Cy_3 +						
		3KaCy				
		3FeCy				
		Fe_2Cy_3				
			3HgCy	3CuCy	3ZcCy	
Rh_2Cy_3 +						
		3KaCy				
		3FeCy	3HgCy	3CuCy	3ZcCy	

$PtCy_2$ +
H_3NHCy KaCy NaCy LiCy BaCy
MgCy
PbCy AgCy HgCy (CuCy)

$PdCy_2$ +
KaCy

PtCy + HCy
+ H_3HCy KaCy NaCy LiCy BaCy SrCy CaCy
MgCy
FeCy
(Fe_2Cy_3)
PbCy AgCy HgCy CuCy ZcCy CdCy
(SnCy) $(BiCy_3)$

PdCy +
KaCy NaCy
PbCy AgCy CuCy

RuCy + 2HCy
2KaCy
2FeCy
(Fe_2Cy_3)
2PbCy 2AgCy (2HgCy) 2CuCy 2ZcCy

OsCy + 2HCy
2KaCy 2BaCy
2FeCy
(Fe_2Cy_3)
2PbCy (2HgCy) 2CuCy 2ZcCy

FeCy + 2HCy
$2H_3NHCy$ 2KaCy 2NaCy 2LiCy 2BaCy 2SrCy 2CaCy
($^1/_2$KaCy)
2MgCy 2BeCy 2YCy 2ThCy
2MnCy 2CoO 2NiCy 2CeCy 2UrCy 2CrCy
Fe_2Cy_3 $2Ur_2O_2Cy$ $^1/_3Cr_2Cy_3$
$^2/_3Cr_2Cy_3$
(2MoCy) $(MoCy_2)$ $(xMoCy_3)$ $(VaCy_2)$
2PbCy 2AgCy 2HgCy 2CuCy $2Cu_2Cy$ 2ZcCy 2CdCy
1AgCy $1Cu_2Cy$
(2SnCy) $(SnCy_2)$ $(TiCy_2)$ $(BiCy_3)$

MnCy +
KaCy

CoCy +
KaCy

NiCy +
H_3NHCy KaCy NaCy BaCy SrCy CaCy
MgCy
MnCy FeCy CoCy

ZcCy +

H_3NHCy KaCy NaCy BaCy CaCy
$^1/_2NaCy$ $^1/_2BaCy$
FeCy CoCy NiCy
PbCy AgCy HgCy CuCy Cu_2Cy
$^1/_2PbCy$ $^1/_3Cu_2Cy$

CdCy +

KaCy NaCy
(FeCy)
PbCy AgCy ZcCy

HgCy +

KaCy NaCy
(FeCy)
PbCy AgCy ZcCy

AgCy + HCy
H_3NHCy KaCy NaCy LiCy BaCy SrCy CaCy MgCy
MnCy FeCy CoCy NiCy
PbCy HgCy (CuCy) (ZcCy) (CdCy)

Cu_2Cy +

H_3NHCy KaCy NaCy BaCy
$1^1/_2KaCy$ 2NaCy
3KaCy
MnCy FeCy
(3MnCy (3FeCy) (3CoCy) (3NiCy) (Ur_2O_2Cy)
PbCy AgCy CuCy ZcCy CdCy
3PbCy 3AgCy 3HgCy (3ZcCy)
(3SnCy) $(BiCy_3)$

Die Verhältnisse in kürzerer Uebersicht zusammengestellt, sind also:

$R'Cy_3$	+ RCy	R' = Au
R'_2Cy_3	+ RCy	Fe
	+ $1^1/_2$RCy	Fe
	+ 2RCy	(Pt)
	+ 3RCy	Fe, Mn, Co, Cr, Ir, Rh,
$R'Cy_2$	+ RCy	Pt (Pd) (Va) (Ti)
$R'Cy$	+ $^1/_2$RCy	(Fe) Zc
	+ RCy	Au, Pt, Pd, Mn, Co, Ni, Cd, Zc, Hg, Ag
	+ 2RCy	Fe, Ru, Os
R'_2Cy	+ RCy	Cu
	+ $1^1/_2$RCy	Cu
	+ 3RCy	Cu

Bei diesen Verbindungen zweier Cyanide könnte man manchmal zweifelhaft werden, ob man hier solche Gegensätze wohl anzunehmen habe, wie in den Sauerstoffsalzen (Basen und Säuren), die man mit denen der Combustoren und Combustibilien vergleichen kann. Aber ein solcher Gegensatz, wie er sich durch die Zersetzung mittels der Electricität, oder durch gewisse dem Herkommen gemäss für äusserst erheblich geltende Färbungen

mancher Pflanzenpigmente oder andre Erscheinungen herauszustellen scheint, ist eigentlich nur bei den Bestandtheilen einer Anzahl von Sauerstoffsalzen zu beobachten, durchaus nicht bei allen! Noch mehr Ungewissheiten treten bei Vereinigungen von Sulphiden (an deren Analogie mit den Oxyden man am längsten gewöhnt ist) hervor, und dieselben nehmen bei den Fluoriden, Chloriden, Bromiden und Iodiden nicht unbeträchtlich zu.

Solche Ungewissheiten fehlen also auch bei den Verbindungen der Oxyde untereinander nicht. So sieht man das Wasser in der Verbindung mit den Säuren für eine Basis an, und dafür lässt sich anführen, dass dasselbe die nämlichen Verhältnisse einhalte, wie die Basen in den Verbindungen, welche man ganz allgemein als Salze hat gelten lassen: es existirt z. B. wie $KaO + NO_5$ so auch $HO + NO_5$, wie $NaO + SO_3$ so auch $HO + SO_3$ u. s. w. Auch die Verbindungen des Wassers mit den Alkalien betrachtet man als Salze, das Wasser jedoch hier als Säure. Diese Annahme wird nicht durch einen wissenschaftlichen Grund, sondern nur durch das allgemeine Uebereinkommen unterstützt, indem die Alkalien sonst mit andern Körpern nicht in Verbindung gesehen worden sind als mit Säuren, und man sich nicht getrauen kann, dem Wasser in seiner Verbindung mit einem Alkali die Stelle der Basis einzuräumen. In den Verbindungen aber mit Zink-, Kupfer- und andern Oxyden kann man ohne sonderlichen Grund beide Annahmen zulassen, also ist keine von beiden gewiss. Solche und ähnliche Fälle sind bei Verbindungen von andern Oxyden und von den übrigen Verbrennungsproducten noch mehr zu beobachten. Als Beispiele mögen aufgeführt werden Verbindungen zweier oder mehrer Säuren, $TiO_2 + 2SO_3$, $2VO_3 + 2PO_5 + 3SiO_2$, Verbindungen von basischen Oxyden, $2Cu_2O + CuO$, ferner $KaCl + 2MgCl$, $Cu_2S + AgS$, $Cu_2Se + AgSe$, u. a. m. Für Verbindungen dieser Art hat man bis jetzt keinen Collectivnamen, man könnte sie Haloïde nennen.

„Eine scharfe Unterscheidung von Salzen und Haloïden lässt sich eigentlich nicht machen. Die Eigenschaft, welche verbrannte Körper von Verbindungen verbrennlicher Körper miteinander so bequem unterscheiden lässt, die weitere Verbindbarkeit, findet hier keine Analogie. Gehen wir auch hier von den Sauerstoff-Salzen, als den am meisten untersuchten Körpern aus, so weiss man darüber etwa Folgendes. Verbindungen sehr vieler einfacher Salze untereinander sind bis jetzt nicht weiter bekannt, wie von salpetersauren, chlorsauren und andern Salzen; andre sind in ziemlicher Menge miteinander verbindbar, wie kohlensaure und kieselsaure Salze; allein ein entfernt ähnlicher Gegensatz, wie zwischen Säure und Basis, stellt sich in einem solchen Doppelsalze ganz und gar nicht heraus, stehen auch zu einsam, um für das Ganze gebraucht zu werden; endlich können Verbindungen gewisser Säuren mit mehren Basen nach einer jetzt in Aufnahme gekommenen Ansicht für einfache Salze, aber mit zusammengesetzter Basis betrachtet werden, und man gewinnt dadurch für die speciellen Fälle ebenso sehr an Einfachheit, als man für die allgemeine Uebersicht verliert. Zu solchen Säuren gehören auf dem Felde der anorganischen Chemie zuvörderst Phosphor- und Arsen-Säure; hierher kann auch die Schwefelsäure sehr wohl gerechnet werden. — Ist man von dieser Seite bei der Unterscheidung von Salzen und Haloïden nicht unterstützt, so wird man sich darauf beschränken

müssen zu untersuchen, ob eine Säure mit den möglich meisten Basen nach gleichbleibenden Proportionen sich verbinden könne oder umgekehrt, ob die chemische Verbindbarkeit mit gleichnamigen Verbrennungsproducten so allgemein als möglich sei. Das Schwefeltrioxyd z. B. vermag mit den meisten Oxyden Verbindungen zu bilden, welche nicht blos ihren Verhältnissen nach grosse Gleichmässigkeit besitzen, sondern auch gruppenweis selbst in der Verbindbarkeit mit Wasser und ihren äussern Formen sich gleichen. Dahingegen ist das Kupfermanganerz, wenn es der Hauptsache nach aus Kupfermonoxyd und Manganbioxyd besteht, für ein Salz zur Zeit nur schwierig anzunehmen; denn die Verbindbarkeit des Manganbioxyds mit den meisten andern Basen, als welche in dem genannten Minerale vorkommen, hat noch nicht dargethan werden können. Man geräth auch hierbei manchmal in andre Verlegenheit. So kommt das Aluminiumoxyd in der Natur mit soviel Basen in gleichbleibenden Proportionen verbunden vor, und das Verhalten desselben gegen einige basische Oxyde hat soviel Analogie mit dem der Säuren, dass man nicht anstehen kann, die Existenz von Aluminaten zuzugeben. Nun erfüllt in mehren dieser natürlichen Aluminate bald Eisen-, bald Mangan- oder Chrom-Sesquioxyd die Stelle des Aluminiumoxydes; allein das sonstige Verhalten der erstern gegen Basen ist nicht einmal in gleichem Grade wie bei dem letztern dem der Säuren analog, die Verbindbarkeit ist nur auf sehr wenige Fälle beschränkt; soll man dennoch den Aluminaten analoge Salze annehmen?“ (Syst. der anorg. Ch. S. 479 f.) Offenbar wird man unter den jetzigen Umständen hier nicht immer nach wissenschaftlichen Gründen entscheiden können.

Ungewissheiten giebt es also bei den Verbindungen der Oxyde untereinander insofern, als oft unentschieden bleiben muss, ob eine solche Verbindung zu den Salzen zu rechnen sei oder nicht. Findet diess bei den Sauerstoffverbindungen, deren Studium aus verschiedenen Ursachen am allerweitesten vorgeschritten ist, ohne Widerrede statt, so wird man sich nicht wundern, dass bei den übrigen Salzgeschlechtern, den Fluor-, Chlor-, Brom-, Iod-, Schwefel-, Selen- und Tellur-Salzen schwache Punkte in unsern Theorien und Systemen sich darbieten werden, und in gleicher Weise sind Abweichungen im Verhalten der Cyanide gegeneinander von dem gleichen Verhalten der rein anorganischen Verbrennungsproducte mit Sicherheit vorauszusetzen, und Diejenigen, welche eine Thatsache nicht ohne ein oft ganz überflüssiges Warum? anerkennen mögen, können die Abweichungen durch die Verschiedenheit der Anziehungen der Cyanide selbst, durch die Verschiedenheit der Anziehungen des Cyans zu den verschiedenen Elementen, und durch die davon abhängige verschiedene Zersetzbarkeit der Cyanide erklären, auch durch die Mangelhaftigkeit unsrer Kenntnisse.

Bei den Oxyden und Sulphiden finden wir eine andre Anzahl von Elementen, welche mit den resp. Verbrennungsunterhaltern (O oder S) Säuren bilden, als bei den Fluoriden, Chloriden, Bromiden und Iodiden. So gleichmässig sich die Verbrennungsproducte der beiden ersten Gruppen verhalten, so kommen doch in den einzelnen Gliedern der letztern auch Verschiedenheiten vor, was dieselben auch für eine Ursache haben mögen. So bilden Silicium und Boron mit Sauerstoff Säuren; ob mit Schwefel diess möglich sei, weiss man wenigstens für jetzt nicht; das Gleiche findet beim Titan,

beim Stickstoff u. a. statt; Magnesium und Aluminium bilden mit Sauerstoff Basen, mit dem Schwefel sind Verbindungen von gleichem chemischen Werthe nicht bekannt. Ebenso geben Silicium, Boron, Molybdän, Wolfram u. a. mit Fluor Säuren, an den Verbindungen der genannten Combustibilien mit Chlor, Brom und Iod, soweit sie bekannt sind, hat man ein gleiches chemisches Verhalten nicht beobachtet. Was nun die Cyanide betrifft, so finden wir bei diesen wieder einen andern Kreis von Elementen, welche vorzugsweise Säuren bilden, insofern man hier Säuren solche Körper nennt, welche zu den gleichnamigen Verbindungen zunächst der Alkalimetalle in einem analogen Verhältnisse stehen, wie etwa unterphosphorige Säure, Kieselsäure, Schwefelsäure zu Kali, Natron u. a. m. Die Uebereinstimmungen und Abweichungen aller dieser Gruppen werden am besten und leichtesten durch eine tabellarische Uebersicht sich herausstellen.

ClO_7 IO_7 Mn_2O_7						
ClO_5 BrO_5 IO_5						
NO_5 PO_5 AsO_5 SbO_5	$PS_5AsS_5SbS_5$					
S_2O_5 S_3O_5 S_4O_5 S_5O_5						
OsO_4 NO_4 ClO_4 od. ClO_3	(MoS_4)					
SO_3 SeO_3 TeO_3 CrO_3	TeS_3					
VO_3 MoO_3 WO_3	$VS_3MoS_3WS_3$					
BoO_3		BoF_3				
NO_3 PO_3 AsO_3 SbO_3	$PS_3AsS_3SbS_3$		$SbCl_3$			
MnO_3 FeO_3	(FeS_3)		$(BiCl_3)$			
IrO_3 AuO_3	AuS_3		$AuCl_3$ $IrCl_3$	Au Br_3	AuI_3	$AuCy_3$
			$R_2Cl_3Ir_2Cl_3$			$Rh_2Cy_3Ir_2Cy_3$
$Al_2O_3Fe_2O_3Mn_2O_3Cr_2O_3$	Fe_2S_3	$Al_2F_3Cr_2F_3$	$Al_2Cl_3Fe_2Cl_3$	Fe_2Br_3		$Fe_2Cy_3Mn_2Cy_3$
						$Co_2Cy_3Cr_2Cy_3$
CO_2 SiO_2 TiO_2 SnO_2	CS_2 SnS_2	SiF_2 TiF_2	$TiCl_2SnCl_2$			$(TiCy_2)$
ZrO_2 TaO_2		ZrF_2	$MoCl_2$			
SO_2 SeO_2 TeO_2 VO_2	TeS_2 VS_2	MoF_2 VF_2	$TeCl_2$	$TeBr_2$	TeI_2	(VCy_2)
MnO_2 (OsO_2)	AsS_2					$PtCy_2(PdCy_2)$
S_2O_2	PtS_2	PtF_2	$PtCl_2$ $PdCl_2$	$PtBr_2$	PtI_2	
PO (ClO)	PS					
PtO		PtF PdF	PtCl PdCl	PdBr	PdI	PtCyPdCy
(PdO) IrO) (OsO)			IrCl OsCl			RuCyOsCy
			SnCl AuCl		SnI	AuCy
	CuS HgS	CuF	CuCl HgCl	HgBr	HgI	HgCy
	AgS		AgCl			AgCy
		ZcF	CdCl ZcCl	CdBr	CdI	CdCyZcCy
	FeS MnS	NiF CoF	FeClNiCl		ZcI	FeCy(MnCy)
		MnF	Ur_2O_2Cl			KCoCy)NiCy
			MoCl			
		(ThF) (BeF)	ThCl YCl	ThBr		
			MgCl	MgBr		
	(Cu_2S)		Cu_2Cl		Cu_2I	Cu_2Cy

Man wird sogleich übersehen, dass es äusserst wenig Elemente giebt, welche mit allen Combustoren durchgängig gleich sich verhaltende Verbindungen darstellen, eigentlich ist es nur ein einziges, nämlich das Gold in seiner Verbindung mit 3 Aequiv. der Combustoren, welchem das Platin am nächsten tritt in seinen beiden Verbindungen mit den Combustoren, nur dass bei den Bicombusten das Bioxyd ausfällt, über dessen Eigenschaften zur Zeit nur Zweifelhaftes bekannt ist, und bei den Monocombusten das Monosulphid, dessen Verbindungsfähigkeit man wenigstens bis jetzt nicht kennt. Ferner stellen sich als solche gleichbleibende Verbrennungsproducte die Sesquicombusten des Eisens heraus, unter welchen nur das Sesquiiodid einen Ausfall macht, weil es nicht besteht, und unter welchen das Sesquicyanid die bei Weitem stärkste Verwandtschaft zu den gleichnamigen Verbrennungsproducten besitzt. Unter den Verbrennungsproducten, welche Basen genannt werden müssen, sieht man in dieser Hinsicht viel mehr Gleichmässigkeit und Allgemeinheit, als bei den Säuren; so kennt man das nämliche Verhalten an allen Verbrennungsproducten der Alkalimetalle; ihnen schliessen sich die s. g. wasserstoffsauren Ammoniakverbindungen an. Es giebt nun noch eine Abtheilung von Verbrennungsproducten, welche zwar verbindungsfähig sind, über deren chemisches Verhalten aber nicht vollständig entschieden werden kann, da sie, ähnlich dem Wasser, bald zu den Basen, bald zu den Säuren Zuneigung haben; über diese lässt sich im Allgemeinen Nichts sagen.

Man könnte eine ähnliche Tabelle entwerfen, in welcher die Basen aufgeführt werden. Eine solche würde auch einige Körper enthalten, die oben als Säuren figuriren.

Zu der gegebenen Tabelle müssen einige Bemerkungen gemacht werden. Unserem Gefühle, unserem Dafürhalten nach — denn ein wissenschaftliches Maass, was uns sicher leiten könnte, haben wir eben nicht! — besitzen unter den Oxyden diejenigen die stärkste Anziehung zu den gleichnamigen Basen, welche 7, 5 oder 3 Aequiv. Sauerstoff auf 1 Aequiv. des Elementes enthalten, aber sie sind nicht alle gleich stark, ja manche werden durch Bioxyde von den Basen getrennt. Man kann auch sagen, die stärksten Säuren finden wir unter den Heptoxyden, Pentoxyden und Trioxyden; Bioxyde sind schon bedeutend schwache Säuren, die Sesquioxyde nur bedingungsweise sauer, und nur ein einziges Monoxyd wird unbezweifelt als Säure angenommen. Was die basische Natur der Oxyde betrifft, so dreht sich das Verhältniss um: Semioxyde giebt es nur wenige und sie haben, vielleicht wegen leichter Zersetzbarkeit, wenig Energie als Basen; die stärksten Basen sind Monoxyde, bedeutend schwächere sind die Sesquioxyde, welche häufig in Säuren umschlagen, Bioxyde können sehr wohl aus der Reihe der Basen gestrichen werden, und alle höheren Oxyde zeigen keine basischen Eigenschaften.

Bei den Sulphiden zeichnen sich als Säuren nur solche mit 5 und 3 Aequiv. des Combustors aus, solche mit 7 kennt man ja nicht! Bisulphide kommen als Säuren vor, eine solche zweifelhaft, aber nach der Behauptung Berzelius' bei einem Elemente, von welchem ein Bioxyd gar nicht besteht (AsS_2), und unter den Monosulphiden giebt es schon mehre ziemlich gut characterisirte Säuren.

Bei den Fluoriden, Chloriden, Bromiden und Iodiden sehen wir auch die mit 5 Aequiv. des Combustors nicht mehr als Säuren aufgeführt, ja selbst Verbindungen mit 3 Aequiv. des Combustors sind im Allgemeinen wenig energisch und gar nicht zahlreich, im Vergleich mit den Oxyden und Sulphiden von gleicher Höhe; dahingegen machen sich mehre mit 2 Aequiv. in dieser Hinsicht sehr bemerklich und von Monocombusten muss man schon eine grössere Menge als nicht unbeträchtlich starke Säuren bezeichnen.

Bei den Cyaniden senkt sich dieses Verhältniss noch mehr. Das einzige Tricyanid ist, vielleicht wegen leichter Zersetzbarkeit, sehr schwach; über das einzige Bicyanid, was man nach den übrigen Verbrennungsverhältnissen des Elementes anzunehmen hätte, geben die geführten Untersuchungen nicht vollkommene Sicherheit; erst Sesquicyanide, und zwar alle bekannten! zeichnen sich durch die Stärke der Anziehung zu Cyanbasen aus, noch mehr aber gewisse Monocyanide, welche man aber deshalb für Säuren nicht gelten lassen möchte, weil die verbrennlichen Elemente derselben mit den übrigen Combustoren in gleichem Verhältnisse verbunden, Körper liefern, an denen sich entweder gar keine oder nur schwache Zeichen von Säuerlichkeit gegen beziehungsweis gleichnamige Verbrennungsproducte kundgeben; dies sind die Glieder der Silber- und der Eisen-Gruppe. Hier erkennt man wieder eine völlig unpraktische Seite jener elektrochemischen Theorie, nach welcher den Elementen gleich von vorn herein ein bestimmter Character beigelegt wird (die übrige Grundlosigkeit ganz bei Seite gesetzt!): unpraktisch erscheint diese Theorie, weil mit ihrer Annahme die freie Auffassung der sich ergebenden Thatsachen unmöglich ist. Die Verbindungen der Cyanide der Silbergruppe mit den Cyaniden der Alkalimetalle und einiger anderer Elemente haben keinen Anstoss gegeben, merkwürdiger Weise sogar auch die Verbindungen des einzigen Semicyanids (Cu_2Cy) mit den gleichen Cyanbasen nicht; man hat sie als „Doppelcyanide“ gelten lassen, was am Ende so viel heisst wie „Cyansalze“. Auch an den analogen Verbindungen des Nickelcyanids geht man ruhig vorüber, stutzt aber beim Anblick der Verbindungen des Cyan-Eisens, und versucht durch wunderliche Hypothesen und Theorien den Stein des Anstosses wegzuschaffen oder sich darüber hinwegzuschwingen. Doch gehören diese Versuche hauptsächlich früheren Zeiten an, wo die Erfahrungen noch viel spärlicher waren und die Zwischenglieder fehlten, wo noch dazu das Neue und Ungewohnte die Freiheit der Anschauung beschränkte.

Es könnte also auf den ersten Anblick auffallend erscheinen, dass Cyan-Wasserstoff, obgleich im reinen Zustande äusserst flüchtig und giftig, doch in Verbindung mit den Eisencyaniden viel weniger flüchtig ist und die Giftigkeit ganz verloren zu haben scheint (von den übrigen Verbindungen des Cyan-Wasserstoffs mit RuCy, OsCy, AgCy, PtCy, $AuCy_3$ u. s. w. sieht man aus unbekannten Ursachen ganz ab!); dass die nämlichen Verbindungen des Cyan-Wasserstoffs mit den beiden Eisencyaniden viel stärker sauer reagiren, und Oxyde, selbst wenn solche in Verbindung mit einigen Säuren sind, viel kräftiger zu zersetzen vermögen, als der reine Cyan-Wasserstoff; dass Cyan-Kalium oder -Natrium für sich allein an der Luft leicht zersetzt werden und in wässriger Auflösung beständig nach Cyan-Wasserstoff riechen, doch in Verbindung mit den Eisencyaniden eine ausserordentliche Beständig-

keit zeigen und demnach auch geruchlos sind; dass das Eisen in den auflöslichen Cyanverbindungen weder durch Schwefelwasserstoff noch durch die Alkalien oder ein andres Reagens sich nachweisen lässt. Diess und noch andre noch viel weniger wesentliche Auffälligkeiten hat man wie gesagt durch mancherlei Kunstgriffe in der Anschauung zu entfernen gesucht.

Allein jene Thatsachen sind nur beim ersten Anblicke auffällig, und die gemachten Versuche, die Auffälligkeiten zu entfernen, bestehen eigentlich nur in der Annahme andrer und noch viel grösserer Auffälligkeiten.

Zuerst und vor allen Dingen muss man, um das vermeintlich Wunderbare von den Thatsachen zu entfernen, so stark als möglich betonen, dass ein zusammengesetzter Körper jeder Zeit andre Eigenschaften habe, als dessen Elemente: das flüchtige Iod giebt mit Kalium oder Baryum oder Silber feuerbeständige Verbindungen, das Wasser kann von Kali, Natron, Baryt durch blosse Hitze nicht vertrieben werden; das SchwefelBaryum wird bei seiner Auflösung in Wasser zersetzt und nur so viel davon unverändert erhalten, als in Verbindung mit Schwefelwasserstoff oder Baryumoxyd eingeht; eine ähnliche Zersetzung geht sehr wahrscheinlich auch bei den MonoSulphiden von Kalium und Natrium vor sich; SchwefelMagnesium ist für sich nicht bekannt, wenn aber SchwefelArsen oder -Antimon oder -Zinn zur Auflösung der Magnesia in SchwefelWasserstoff kommt, so werden Schwefelsalze gebildet und man muss ebenso SchwefelMagnesium darin annehmen, wie SchwefelKalium und SchwefelBaryum in den Salzen dieser Basen; SchwefelWasserstoff wirkt allein nicht auf Manganmonochlorid, wohl aber in Verbindung mit Ammoniak; die Pentoxyde von Chlor oder Stickstoff bestehen für sich entweder nicht, oder nur für kurze Zeit, in Verbindung mit Wasser oder mit vielen Basen halten sie sich aber ganz gut. Sowie man sich gewöhnt hat, in diesen trivialen Beispielen etwas Unnatürliches, Unerklärliches und dadurch Auffälliges nicht zu finden, ebenso wenig kann man Anstoss nehmen, wenn Cyanverbindungen andre Eigenschaften zeigen als ihre Elemente. In Analogie mit der Behauptung, CyanWasserstoff könne nicht in dem s. g. Eisen-, Kobalt-, Platin- Blausäuren und in anderen ähnlichen Verbindungen enthalten sein, weil der CyanWasserstoff seine giftigen Eigenschaften verloren habe, könnte man auch behaupten, das Arsentrioxyd sei nicht als solches in den Verbindungen mit Magnesia oder Eisensesquioxyd vorhanden, weil es seine giftige Eigenschaft grossen Theils, vielleicht völlig, in diesen Verbindungen verloren habe!

Der Bemerkung, dass die s. g. Eisenblausäuren, die Silber- und die PlatinBlausäure sauer reagiren, die erstern gar sauer schmecken, der reine CyanWasserstoff aber nicht, kann man überdiess die Bemerkung entgegenstellen, dass CyanWasserstoff ebenso wenig eine Säure ist, wie ChlorWasserstoff. Man kann sich hierbei freilich nicht an das Erschrecken vor dieser Behauptung von Seiten Derer kehren, welche die Gespensterfurcht mit den Ammenmährchen eingesaugt haben und nun Knechte ihrer Einbildungskraft ihr besseres Urtheil bisweilen gefangen geben; man wendet sich hier an Die, welche Freiheit genug erlangt haben, ein Gespenst ruhigen Muthes zu betrachten und die Unsicherheit sinnlicher Wahrnehmungen durch gründlichere Untersuchungen und Ueberlegungen zu heben.

Ist CyanWasserstoff keine Säure, so kann derselbe doch gewiss das Mittel sein, das chemische Moment gewisser andrer Cyanide thätig werden zu lassen, und will man nun einmal der dem Anschein nach stärkeren Einwirkung auf Oxyde von Seiten der genannten Cyanverbindungen, oder gar der in wissenschaftlicher Beziehung ganz bedeutungslosen sauren Reaction, d. h. der Veränderung gewisser Pflanzenpigmente oder dem sauren Geschmacke ein Gewicht bei Beurtheilung der Stärke der vermeintlichen Säuren beilegen und diese Eigenschaften von einem oder dem andern Elemente ableiten (welches Verfahren irrthümlich ist!), so hätte man ein viel grösseres Recht, die Cyanide von Gold, Silber, Platin, Eisen für Ursachen jener Reaction anzusehen, als den CyanWasserstoff. Ganz analog, könnte man sagen, sieht man das Antimonpentoxyd, das Siliciumbioxyd und andere nicht auf Pflanzenfarben nach Art der Schwefelsäure reagiren, wenn sie wasserfrei sind, wohl aber wenn sie Wasser enthalten; sind in diesen Verbindungen die genannten Reactionen etwa auf Rechnung des Wasserstoffoxydes zu schreiben? Doch um die Ironie nicht zu weit zu treiben, so darf man wohl sagen, die wahrscheinliche Erklärung der angeführten Reactionen liege darin, dass die Zersetzung der Oxyde durch den mit CyanEisen oder Cyan-Silber u. a. verbundenen CyanWasserstoff eben durch das CyanSilber oder CyanEisen unterstützt werde, wie die Einwirkung des Zinks auf Wasser durch Schwefelsäure. Die kohlensauren Salze von Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia wirken auf CyanSilber nicht oder nur sehr langsam und unvollkommen. Setzt man dem Gemenge Blausäure zu, so entsteht augenblicklich starkes Aufbrausen, als wäre Salzsäure angewandt und doch wirkt Blausäure auf die genannten kohlensauren Salze nicht im Geringsten für sich allein.

Ebenso wenig kann, wenn man die Sache gründlich untersucht, das Ausbleiben der gewöhnlichen Reactionen des Eisens in Cyan haltenden Eisen-Auflösungen, bedeutenden Anstoss finden. Denn worauf beruhen diese gewöhnlichen Reactionen? Bekanntlich bewirkt SchwefelWasserstoff entweder keine Aenderung in Flüssigkeiten, welche Eisenmonoxyd enthalten oder enthalten könnten, oder es erfolgt nur Ausscheidung von Schwefel, wenn Sesquioxyd, welches $^1/_3$ des Combustors abgiebt, vorhanden ist: das Eisen wird nur bei vollständigster Neutralität der Auflösungen, welche Monocombusten des Eisens enthalten, in äusserst geringer Menge gefällt. Wie man sich das erklärt, ist eine ganz bekannte Sache; sind aber beim CyanEisen die Umstände verändert hinsichtlich dieser Reactionen, so dass man Bildung von SchwefelEisen erwarten dürfte? Die Oxyde und Chloride (wohl auch die übrigen analogen Combusten) bei sehr gelinder Wärme in Schwefel-Wasserstoffgas erhitzt geben unter Bildung der resp. andern Combusten des Wasserstoffs die den angewandten Verbrennungsproducten des Eisens proportionalen Sulphide. Den entsprechenden Versuch hat der Verf. wenigstens mit den Cyaniden des Eisens in ihrer Vereinigung zu Cyanblau und in den Verbindungen derselben mit Cyankalium angestellt. Kalifreies Cyanblau färbt sich bis 120° in trocknem SchwefelWasserstoffgas erhitzt hellblau, weiss und endlich schwarz; es sublimirt ein weisser Körper (kohlensaures Ammoniak) und sammeln sich gelbe Tröpfchen am Ende der Glasröhre (SchwefelWasserstoffAmmoniak); der schwarze Rückstand löst sich unter rascher Entwicklung von SchwefelWasserstoff und mit Zurücklassung

von Kohlenstoff in Flocken, auf. Rothes Blutlaugensalz färbt sich in SchwefelWasserstoffgas rasch schwarz; bei Behandlung des Rückstandes mit Wasser bleibt SchwefelEisen, in der Flüssigkeit findet sich gelbes Blutlaugensalz und SchwefelCyanKalium. Auf gelbes Blutlaugensalz wirkt SchwefelWasserstoff viel langsamer, aber in derselben Weise. Ueberall bemerkt man Geruch nach Schwefelblausäure. Wie man sieht, sind hier wegen der Anwesenheit theils von Wasser, theils von Kalium die Erfolge viel complicirter als bei der Einwirkung des SchwefelWasserstoffs auf die andern Combusten des Eisens, namentlich dessen Oxyde. So viel steht aber fest, das Cyan wird mit SchwefelWasserstoff unter Bildung von SchwefelEisen vom Eisen getrennt und die Complicationen bestehen in secundären Zersetzungen des Cyans oder des CyanWasserstoffs hauptsächlich durch das Wasser in den höheren Temperaturen.

SchwefelWasserstoffAmmoniak oder SchwefelKalium erzeugen in allen gewöhnlichen Eisenauflösungen die den gegebenen Verbrennungsproducten des Eisens proportionalen Sulphide als schwarze Niederschläge, weil die Anziehung des Eisens zum Schwefel und die Anziehung des Kaliums zum Sauerstoff oder Chlor u. A. zusammen stärker sind als die Anziehungen des Eisens zum Sauerstoff oder Chlor und des Kaliums zum Schwefel. Bei Einwirkung des SchwefelKaliums auf CyanEisen in den auflöslichen Verbindungen mit andern Cyaniden sind die Anziehungen des Kaliums zum Schwefel und des Eisens zum Cyan stärker als die des Kaliums zum Cyan und des Eisens zum Schwefel: der stärkste Combustor zieht in der Regel den stärksten verbrennlichen Körper an. Ist aber das Kalium überschwefelt, d. h. wirkt ein Hypersulphid, Tri- oder Pentasulphid des Kaliums auf CyanEisen, sei es mit oder nicht mit CyanKalium und andern Cyanbasen verbunden, so wird sowohl Eisen als auch Cyan geschwefelt, ebenso wie CyanKalium, auch in wässriger Auflösung, wie W i g g e r s zuerst nachgewiesen hat, mit Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei Anwendung von Wärme zu SchwefelCyanKalium (KaS + CyS) verbrannt wird. — Noch viel weniger ist aber aus gleichem Grunde zu verwundern, warum die ätzenden und kohlensauren Alkalien keine Veränderung in den, Cyan enthaltenden Auflösungen bewirken: in den sauren Zinnoxydauflösungen, in den Zinnbichloride erzeugen alle die genannten Alkalien Niederschläge und scheiden Zinnbioxyd aus, können sie das auch in der Auflösung von schwefelzinnsaurem Kalium oder Natrium thun? Hier wird kein Zinnbioxyd gefällt; muss man etwa deswegen annehmen, das Zinn habe mehr Anziehung zum Schwefel wie Kalium? Diess wäre eine ebenso irrige Behauptung, wie die L ö w i g' s (Ch. d. org. Verbb. II. 1377), dass alle Verhältnisse des Blutlaugensalzes auf das Evidenteste zeigen sollen, dass das Eisen in einer innigeren Verbindung mit dem Cyan sei, als das Kalium, — irrig ist diese Behauptung, denn Kalium ist im Stande, das Eisen im Cyanblau und im Blutlaugensalze auszuscheiden, unter Bildung von CyanKalium! — Und so löst sich bei genauer Untersuchung das Gespenst in die natürlichste Erscheinung auf. Es ist gar nicht nöthig, eine Hypothese auszusinnen und aufzustellen, um vermeintliche Unerklärlichkeiten wegzuschaffen: es sind eben, wenn man den richtigen Standpunkt nimmt, keine Unerklärlichkeiten vorhanden, sondern ganz natürlich sich gestaltende oder begrün-

dete und bei den Sauerstoff- und Schwefelsalzen lange bekannt gewesene Thatsachen!

Es ist oben gesagt worden, die Versuche, die vermeintlichen Unerklärlichkeiten wegzuschaffen, bestehen eigentlich nur in Annahme andrer und noch viel grössrer Unerklärlichkeiten. Man hat angenommen, statt $2HCy + FeCy$ oder $3HCy + Fe_2Cy_3$ oder andrer Verbindungen, in denen an der Stelle von Wasserstoff andre Elemente, wie Kalium, Natrium, Blei u. a. m. sich vorfinden, müsse gesetzt werden $2H + FeC_6N_3$ oder $3H + Fe_2C_{12}N_6$, also auch $2K + FeC_6N_3$ oder $3K + Fe_2C_{12}N_6$. Wir nennen solche Annahmen Auffälligkeiten, Unerklärlichkeiten. Denn wie schon Andre bemerkt haben, auffällig, unerklärlich wäre es, wenn die Eisenblausäuren ($H_2 + FeCy_3$ oder $H_3 + Fe_2Cy_6$) nicht CyanWasserstoff enthielten, dass letztere doch beim Erhitzen so leicht sich entwickelte, auffällig wäre es ferner, da aus eisenblausaurem Ammoniak bei der gelindesten Wärme CyanWasserstoff-Ammoniak entweicht, dass man annehmen müsse, das CyanEisenKalium erhielte sich in ziemlich hohen Temperaturen unverändert, d. h. Kalium neben so zusammengesetzten Radicalen wie FeC_6N_3 oder $Fe_2C_{12}N_6$, trotz dem, dass, wie immer wieder hervorgehoben werden muss, trocknes Cyanblau und CyanEisenKalium mit Kalium erhitzt, unter Ausscheidung von Eisen, CyanKalium bildet. Es ist allen unsern Erfahrungen zuwider, das Kalium, dessen Anziehung zum Cyan allgemein bekannt und auf das Bestimmteste erwiesen ist, neben Körpern anzunehmen, deren Existenz sich nicht erweisen lässt und nur auf einer noch dazu gar nicht nothwendigen Hypothese beruht. Und zu welchen neuen Unerklärlichkeiten und schreienden Widersprüchen führt diese Hypothese! An das Eisen schliesst sich auf der einen Seite den Verbindungsverhältnissen nach (vergl. S. 17) das Ruthenium und Osmium, auf der andern das Zink und dann die grösste Gruppe, Gold, Platin, Palladium, Mangan, Kobalt, Nickel, Cadmium, Zink, Quecksilber und Silber an: müssen nicht alle diese Elemente (von allen übrigen jetzt abgesehen!) derselben Hypothese unterworfen sein? Also müssen wie $2Ka + FeC_6N_3$ auch in entsprechender Weise zugegeben werden: RuC_6N_3, $Zc_2C_6N_2$ und $ZcC_4 N_2$, ferner AuC_4N_2, PtC_4N_2, NiC_4N_2, HgC_4N_2! (Auf die analogen Absurditäten bei den Sauerstoffsalzen: $Ka + NO_6$, $Ka + ClO_6$, $Ka + ClO_8$, $Na + PO_6$, $2Na + PO_7$, $3Na + PO_8$, bei den Schwefelsalzen: $9Ag + Sb\ S_{12}$ u. s. w. ist schon anderwärts hingewiesen worden!) Von mehren dieser neben C_6N_3 oder C_4N_2 aufgeführten Elementen sind auch die reinen Cyanide, unverbunden mit Kalium und analogen Körpern leicht darstellbar, wie z. B. von Quecksilber und Silber. Solche Cyanide, namentlich die letztern, vereinigen sich auf das Bestimmteste mit CyanKalium; hier wäre der Consequenz nach anzunehmen, das Kalium müsse das Cyan, womit es verbunden eingeführt ward, z. B. an CyanSilber abgeben, dieses also eine stärkere Anziehung zum Cyan besitzen, als Kalium, um eine complicirte Verbindung zu erzeugen, welche doch für sich nicht einmal zu bestehen vermöchte, und trotz dem, dass CyanSilber und CyanSilberKalium neben freiem Kalium gar nicht bestehen können, ohne Silber auszuscheiden. Und das Gleiche gilt genau auch von den Eisencyaniden. Unerklärlich bleibt nach dieser Hypothese, wie aus CyanKalium und Eisenmonoxyd auf der Stelle gelbes CyanEisenKalium sich erzeugt; denn das CyanKalium, was sich bei Ein-

wirkung von Kalium auf die zu Cyanblau vereinigten Cyanide des Eisens bildet, soll das ganze Cyan wieder abgeben, um mit dem Eisen des Eisenoxyduls jenes complicirte organische Element zu bilden, was für sich nicht bestehen kann, sondern der Stütze des Kaliums (oder eines andern analogen Elements) bedarf, aber selbst in Verbindung mit Kalium durch Kalium leicht zersetzt wird. Aber man hat die Willkührlichkeiten gesteigert. Man giebt zwar zu, Verbindungen zweier einfacher Cyanide, welche Berzelius Doppelsalze nennt, können auch als Cyanosalze angesehen werden, verwirft aber diese Ansicht in Bezug auf gewisse solche Verbindungen aus keinem andern Grunde, als weil mit dem darin enthaltenen „Metallcyanide" CyanWasserstoff an die Stelle der Cyanide der Alkalimetalle treten können, wo s. g. Metallblausäuren entstehen; man betrachtet demnach alle diejenigen Doppelcyanüre, denen gewisse Metallblausäuren entsprechen, „als Verbindungen neuer complicirter „Radicale, die dadurch entstanden sind, dass in das Radical C_2N noch ein „Metall auf eine sonst ungewöhnliche, sehr innige Weise eingegangen ist, „wodurch dessen Eigenschaften zwar mannigfach abgeändert worden sind, „aber doch seine Radicalnatur nicht aufgehoben ist." In diesen Sätzen fehlt es aber an folgerichtigem Zusammenhange. Was zuerst den Begriff der Metallblausäuren betrifft, so ist er nicht haltbar. Denn der Begriff von Säure leitet sich aus einem ganz anderen Grunde ab, als aus anscheinender Verbindbarkeit mit einem als Basis geltenden Oxyde, und davon abhängiger Austreibung von Kohlensäure: der CyanWasserstoff, die Blausäure, verbindet sich ja gar nicht mit irgend einer Sauerstoffbasis, sondern sie zersetzt sich mit ihr, der saure Charakter der „Metallblausäure" hängt nicht vom CyanWasserstoff, sondern von dem damit verbundenen Cyanide ab, was auch durch die Stellung angedeutet wird, welche man in diesen Verbindungen dem CyanWasserstoff ertheilt, nämlich als die der Alkalimetalle erfüllend. Die leichte Bildung dieser s. g. Metallblausäuren, d. h. die Anziehung von CyanWasserstoff zu gewissen Metallcyaniden, ist die Ursache, dass der CyanWasserstoff eben nicht so leicht frei wird, wenn man ihn durch Zersetzung besonders der Cyanide der Alkalimetalle mittelst ChlorWasserstoffs oder starker Sauerstoffsäuren erzeugt. Wollte man hiernach behaupten, die Verbindungen dieser Metallcyanide mit Alkalimetallen seien Doppelsalze (oder Cyanosalze!) von ganz besonderem Charakter, so müssten die Verbindungen der Bisulphide von Zinn oder Kohlenstoff mit den Sulphiden der Alkalimetalle analoge Doppelsalze oder Sulphosalze von ganz besonderem Charakter sein, weil der SchwefelWasserstoff durch Zusatz von Säuren nicht frei wird, sondern mit den Sulphiden von Zinn und von Kohlenstoff sich in Verbindung setzt, also Metallhydrothionsäuren erzeugt. — Die Annahme aber von „neuen complicirten Radicalen", welche dadurch entstehen sollen, dass in das Radical C_2 N noch ein Metall auf eine sonst ungewöhnliche, sehr innige Weise eingehe, wodurch seine Radicalnatur nicht aufgehoben werde, ist ebenso wie die von Metallblausäuren an und für sich nicht zu rechtfertigen. Denn es ist nicht klar, worin hier die Radicalnatur beruhe, und worin die ungewöhnliche Weise der Vereinigung eigentlich bestehe: zwischen Eisen und Cyan wirkt die nämliche Affinität, wie zwischen Silber oder Gold und Cyan, sie wird aufgehoben durch andre Affinitäten, das CyanEisen wird zersetzt, und zwar in ganz gewöhnlicher Weise, wie

das Chlorid, Bromid u. a. m. von Eisen, durch Kalium und Natrium, durch die Oxyde von Kalium, Silber, Quecksilber, Kupfer u. a. m. und die Verbindungen der Cyanide des Eisens mit CyanKalium u. dergl. werden durch die nämlichen Körper zersetzt, aber auch durch die Cyanide von Silber, Quecksilber, Kupfer, Palladium u. a. m. Das anscheinend andre Verhalten einiger Cyanide gegen einige Reagentien ist nur ungewohnt, davon war schon oben die Rede und die besonderen, ungewöhnlichen, d. h. vom Bekannten abweichenden Proportionen, welche in den complicirten Radicalen aufgeführt werden, sind nichts weiter als die Folgen einer ungewöhnlichen unhaltbaren Praemisse, fallen also von selbst mit der Beseitigung der unnöthigen Hypothese. — Als ein Unterstützungsmoment für diese Ansicht hat man noch die Existenz andrer metallhaltiger organischer Radicale, wie des Stibaethyls, Kakodyls u. a. m. aufgeführt. Aber diese Verbindungen sind noch von so neuem Datum ihrer Entdeckung, die Ansichten über die organischen Verbindungen überhaupt noch so im Gähren, dass man bei einiger Freiheit von Vorurtheilen recht wohl erwarten darf, es werde im Laufe der Zeit und der weitern Entwicklung der Wissenschaft sich eine ganz andre Ansicht gerade von diesen metallhaltigen Verbindungen geltend machen, eine Ansicht, die vielleicht durch die geläuterten Ansichten von den CyanVerbindungen herbeigeführt werden könnte. Diese Analogie (ihre Richtigkeit vor der Hand bei Seite gesetzt) vermag die Ansicht der complicirten CyanRadicale nicht zu stützen, noch weniger ihre Richtigkeit zu beweisen. Bei dieser Ansicht ist auch gar nicht natürlich und einfach zu erklären, wie das Silbermonocyanid und das Kupfersemicyanid das Blutlaugensalz zersetzen kann. Wenn dieses (das $Cu_2 Cy$) so wirken kann, dass es sowohl das Cyanid vom Kalium, als auch das vom Eisen anzieht, so ist doch auch erwiesen, dass selbst schon 2 Aequiv. Kupfersemicyanid das Blutlaugensalz vollständig zersetzen, so dass nicht die mindeste Bläuung mit Eisensesquichlorid mehr eintritt; das Silbercyanid wirkt nur durch Anziehung des CyanKaliums (cf. Ann. d. Ch. u. Pha. 87. 95).

Von dieser Theorie unterscheidet sich die Löwig's (Chem. d. org. Verbb. II. 1378) nur dadurch, dass Kohlenstoff und Stickstoff zu Cyan verbunden angenommen werden, und dass z. B. in den Eisen haltenden Verbindungen ein Theil mit Eisen vereinigt gedacht, den andern als „Paarling" begleiten soll. „Kommt daher das Cyan-Eisen mit Cyan-Kalium zusammen, „so bildet es mit demselben eine gepaarte Verbindung und verändert durch „diese besondere Art der Vereinigung auch seine sämmtlichen (??) Eigen„schaften. Ist Cyan-Kalium: KaCy und Cyan-Eisen: FeCy, so ist das Cyan„Eisen-Kalium: $K_2 + (Fe Cy) Cy_2$; diese 2 At. Kalium können hinwegge„nommen werden, der Paarling: FeCy hingegen nicht." Hierbei hat Löwig zuerst zu beweisen, dass das Cyan-Kalium, KaCy bei der Verbindung mit Cyan-Eisen, FeCy, wirklich in der angegebenen Art zersetzt wird, welchen Beweis man erst abwarten muss, ehe die Formel sich aufdringen darf. Dann aber hat Löwig ganz vergessen, was Er auf derselben Seite schrieb: „Es „lässt sich für das Cyan-Quecksilber-Chlor-Kalium keine andre Formel als: KaCl + HgCy festsetzen, woraus dann sich von selbst ergibt, dass auch die Verbindung, welche Cyan-Eisen mit Cyan-Kalium hervorbringt, (als bestehend) mit 2KaCy + FeCy bezeichnet werden muss." Aber abge-

sehen von dieser unbegreiflichen Vergesslichkeit, so kann der Paarling FeCy allerdings auch weggenommen werden, z. B. durch Cyan-Silber, Cyan-Quecksilber, Cyan-Kupfer, Cyan-Palladium. Und endlich müsste nach Löwig's Ansicht, wenn man sie consequent durchführt, in den Sulphaten SO_3 der Paarling von O genannt werden (also Ka + (SO_3) O), denn da kann Kalium auch hinweggenommen werden, SO_3 aber nicht. Solche Vorstellungen sind ohne Nutzen, und stehen mit den oben angeführten Erfahrungen in grellem Widerspruche.

Diess gilt in noch erhöhterem Grade von der Idee Graham's, das ganze Cyan zusammenzuwerfen, ein „polymeres Radical" (C_6N_3 = Prussian) daraus zu machen, und die verbrennlichen Elemente in gleicher Linie gegenüber zu stellen; also das gelbe Blutlaugensalz = 2 KaCy + FeCy würde vorgestellt durch 3 Cy + $_{2\text{Ka}}^{\text{Fe}}$. Da Eisen durch Kalium ausscheidbar ist, so erhielte man bei dieser Zersetzung 3 Cy + 3 Ka. Ebenso wäre KaCy + AgCy = 2 Cy + $_{\text{Ka}}^{\text{Ag}}$, und man erhielte unter gleichen Umständen 2 Cy + 2Ka. In beiden Fällen ist aber das Product gemeines Cyan-Kalium, also = KaCy; der polymere Zustand von Cyan müsste also aufhören, sowie das zweite Element vollständig durch Kalium ausgeschieden wird. Umgekehrt gilt das Gleiche; denn Silber und Eisen lösen sich, wie viele andre analoge Elemente, in Cyan-Kalium auf, es müsste also während dieser Auflösung das Cyan in einen polymeren Zustand übergehen, und zwar bei Auflösung von Silber in C_4N_2, bei Auflösung von Eisen C_6N_3, bei Auflösung von Gold in C_8N_4. Kalium müsste also in Berührung mit einem andern Elemente die Fähigkeit verlieren, sich mit Cyan zu verbinden. Alles das ist aber in der Erfahrung nicht begründet, da kein Versuch, keine richtige Beobachtung dafür spricht, und die Vorstellung zeigt so recht deutlich die enge, man möchte sagen einpunktige Auffassung der Wissenschaft: wie konnte man sich vorzugsweis, fast ausschliesslich auf die Cyan-Eisen-Verbindungen bei seinen allgemeinen Betrachtungen stützen wollen. Die Manganverbindungen, welche den beiden Eisenblutlaugensalzen proportional sind, haben so wenig Beständigkeit, dass sie schon an der Luft, durch Wasser und Weingeist zerlegt werden; wenn man vom Monocyan-Mangankalium auch weiter Nichts kennt, als dass es in Wasser auflösbar ist, so weiss man vom SesquicyanMangankalium, dass es mit dem rothen Blutlaugensalz isomorph ist, also auch mit dem Kobalt- und Chrom-Blutlaugensalz: auf jeden Fall hat man also das analoge Cyan-Radical anzunehmen, was doch so ausnehmend leicht sich zersetzt! Zudem geräth man bei strenger Aufrechthaltung der Grundidee auf Absurditäten, die recht scharf durch Substitutionen hervortreten. Man muss nämlich zugeben:

$3\text{KaCy} + \text{Fe}_2\text{Cy}_3 = 6\text{Cy} + {}_{3\text{Ka}}^{2\text{Fe}}$, durch Subsist. 6Cy + 5Ka;
$3\text{KaCy} + \text{Cu}_2\text{Cy} = 4\text{Cy} + {}_{3\text{Ka}}^{2\text{Cu}}$, „ „ 4Cy + 5Ka;
$\text{KaCy} + \text{Cu}_2\text{Cy} = 2\text{Cy} + {}_{\text{Ka}}^{2\text{Cu}}$, „ „ 2Cy + 3Ka;
$\text{KaCy} + \text{AuCy}_3 = 4\text{Cy} + {}_{\text{Ka}}^{\text{Au}}$, „ „ 4Cy + 2Ka.

Diese Schwierigkeit hat man auf verschiedene Weise zu entfernen versucht. Weil Quecksilberoxyd bei Einwirkung auf Cyan-Eisen-Wasserstoff (Eisenblaus.) erst Quecksilbercyanid und Eisenmonocyanid bildet, später aber, wenn Quecksilberoxyd überschüssig ist, eine Wechselwirkung zwischen Quecksilberoxyd und Eisenmonocyanid eintritt, so dass metallisches Quecksilber ausgeschieden, Eisen aber oxydirt wird, — was daneben sich bildet,

ist nicht angegeben! — schliesst L. Gmelin (Handb. IV. 345.), „dass das Cyan in Gestalt des Prussians (C_6N_3) mit Quecksilber keine Verbindung einzugehen vermag, sondern nur in Gestalt des einfachen Cyans (C_2N).“ Er stellt das Schema auf: $3\,C_6N_3FeH_2 + 6\,HgO = 6\,C_2NHg + C_6N_3Fe_3 + 6HO$. Im ersten Theile der Gleichung ist aber auch Prussian angenommen, nämlich C_6N_3 und diess zieht Quecksilber an; denn was hindert uns für $6C_2NHg$ nicht vielmehr $2\,C_6N_3Hg_3$ zu schreiben? Und wenn hier durchaus Cyan angenommen werden soll, was ist die Ursache des Umsatzes von Prussian in Cyan? der blosse Uebergang des Kohlenstoff-Stickstoffs auf Quecksilber? Oder hat man vielleicht gar anzunehmen, dass in der Eisenblausäure ein Theil des Kohlenstoff-Stickstoffs als Cyan, ein andrer als Prussian enthalten sei? Was ist dann das Kennzeichen des Prussians und was das des Cyans? Am Ende blos das Papier, auf welchem die Formel steht!

Gmelin führt a. a. O. S. 348 noch einen andern Versuch an, die obenerwähnte Schwierigkeit wegzuräumen. Nach der auf französischem Boden erwachsenen Kerntheorie, deren praktischer Werth durch Gmelin's ziemlich consequente Durchführung hinreichend klar sich herausstellt, ist es auffallend, dass für Einfach-Cyan-Eisen $C_6N_3Fe_3$, für Sesqui-Cyan-Eisen $C_6N_3Fe_2$ gesetzt werden muss, im einen Kerne also 1 At. fehlt, ohne doch in die Verbindung einer andern Reihe überzugehen. Zur Beseitigung dieser Auffälligkeit, die jedoch nur in der prekären Theorie wurzelt, und mit der Wegwerfung der letztern von selbst wegfällt, nehmen Laurent und Gerhardt an, das Eisen habe zwei Aequivalente, das eine zu 28, das andre zu $18^2/_3$, jenes nennen sie Ferrosum, dieses Ferricum, jenes bezeichnen sie mit Fe, dieses mit $Fe\beta$; hiernach bekommen beide obige Formeln die Zahlen 6, 3, 3; nämlich $C_6N_3Fe_3$ und $C_6N_3Fe\beta_3$. Dieses ebenso geistreiche als frivole Hülfsmittel leistet aber die gewünschten Dienste nicht. Denn es löst durchaus das Räthsel nicht, warum das einfache Eisencyanid um das Dreifache erhöht werden müsse, warum in der Formel des Sesquicyanids zwei Atome des Eisens plötzlich zu dreien anschwellen, und umgekehrt, wie drei Beta-Atome zu zwei Alpha-Atomen zusammenschrumpfen können. Setzt man sich jedoch über diese Zweifel hinweg, so leistet dieses Hülfsmittel wirklich noch weit mehr, als man vermuthet; denn alle organischen Körper zerfallen dann in CO, HCO, HCN, HCNO, u. s. w. und die Einheit der Formel wird durch griechische Buchstaben gerettet: CO, $CO\beta$, $C\beta O\gamma$, $C\delta O\gamma$, $C\varepsilon\,O\delta$, u. s. w. Neuerlich hat man die beiden verschiedenen Aequivalente einer und des nämlichen Elementes durch die grossen und kleinen Buchstaben, welche als Zeichen gebraucht werden, zu bezeichnen beliebt, so dass der grosse Buchstabe das gemeine, der kleine Buchstabe das ungewöhnliche Aequivalent bedeutet, z. B. $Fe = 28$, $fe = \frac{28.\,2}{3}$. Man sieht leicht ein, wie weit man mit diesem lockeren, nachgiebigen Hülfsmittel in der Wissenschaft kommt, wie klar und licht auch die dunkelste Stelle wird, wie leicht und einfach die ganze Behandlung durch die Idee der Mehratomigkeit der Elemente.

In neurer Zeit hat man die Doppelcyanide oder die Cyansalze durch andre Formeln vorgestellt, als man für die anorganischen Salze ganz allgemein zu gebrauchen pflegte: Man hat nämlich, wie oben schon beiläufig er-

wähnt ward, die Formeln allein angewandt, die man sonst experimentelle nennt. Man könnte beinahe sagen, es wäre hiermit ein Rückschritt gethan worden, da man die bestimmte Gruppirung der chemischen Theilchen, über welche begründete Zweifel nicht obzuwalten schienen, wieder aufgab: man ging von der Vorstellung $KO + SO_3$ auf KSO_4, von $KaCy + Cu_2 Cy$ auf $KCu_2 Cy_2$ oder $KCu_2 C_4 N_2$ zurück. Offenbar hat in diesem Stücke die organische Chemie einen allzugrossen Einfluss ausgeübt: es ist versucht worden, der hier so beliebt gewordenen Typentheorie Dumas' mit den Zusätzen und Erweiterungen Gerhardt's und Laurent's die möglich grösste Ausdehnung zu geben, also dieselbe auch in der anorganischen Chemie anzuwenden. Demgemäss findet man ausgesprochen, „die Doppelcyanüre liessen sich auf die Typen n MCy und $M_5 Cy_6$ zurückführen, wobei M 1 Aequ. Metall und n die Zahlen 1, 2, 3 und 11 bedeuten, nM oder 5 M durch Ein oder mehre Metalle repräsentirt werden können, auch in 2 oder 3 MCy ein Theil des Cyans bisweilen durch Sauerstoff, Chlor, Brom und Iod ersetzt werde". Es kann gar nicht die Rede davon sein, den Grund und die Tragweite der Typentheorie in der organischen Chemie an diesem Orte zu untersuchen; hier kann nur die Frage erhoben werden, ob die Ansicht mit einigem Nutzen wirklich bei den Doppelcyaniden (und somit auch bei den Doppeloxyden, Doppelsulphiden, u. s. w.) anzuwenden seien. Nehmen wir zuerst den obigen Satz selbst, so ist die Allgemeinheit viel zu gross, in welcher derselbe ausgesprochen worden ist; denn wenn M in n MCy nur ein einziges Element vorstellt, so kann n schwerlich 1, 2, 3 oder gar 11 bedeuten; sind ferner auch sehr häufig gleiche Aequivalente M und Cy verbunden, so giebt es doch auch abweichende Fälle: die Formel verliert also wieder an Allgemeinheit. Auch ist in Doppelcyaniden n niemals 1. Der Satz ist aber auch viel zu wenig allgemein, denn die angegebenen beiden Typen umfassen keineswegs alle Doppelcyanüre. Man muss mit Recht sich wundern, wie trotz der Berücksichtigung des nur einmal beobachteten und deshalb schon an und für sich höchst unwahrscheinlichen 11 MCy, eilf Fälle von vierzehn übersehen worden sind:

$(M_2Cy_2 = RCy + AuCy)$ (beispielsweis)
$M_2Cy_3 = KaCl + PtCy_2$
$M_2Cy_4 = RCy + AuCy_3$
$M_3Cy_2 = RCy + Cu_2Cy$
$(M_3Cy_3 = 2RCy + FeCy)$
$M_3Cy_4 = FeCy + Fe_2Cy_3$
$M_4Cy_{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}(2KaCy + 3\,Cu_2Cy)$
$M_4Cy_3 = \frac{1}{2}(3Cu_2Cy + Fe_2Cy_3)$
$M_4Cy_4 = Cu_2Cy + Fe_2Cy_3$ (oder umgekehrt)
$M_4Cy_5 = 2KaCy + Pt_2Cy_3$
$M_5Cy_3 = 2Cu_2Cy + FeCy$
$M_5Cy_4 = 3KaCy + Cu_2Cy$
$(M_5Cy_6 = 3\,RCy + R_2Cy_3)$
$M_7Cy_9 = 3FeCy + 2Fe_2Cy_3$(oder umgekehrt!).

Ebenso wenig allgemein ist der Satz richtig, dass in 2 oder 3 MCy ein Theil des Cyans durch Chlor, Brom und Iod ersetzt werden könne; diese

findet nur Statt, wenn M Quecksilber bedeutet (hier ist aber n nur = 2) oder wenn M mehre Metalle repräsentirt (hier ist n nur = 3); beim Platin aber kommt bei theilweiser Erhitzung des Cyans durch Chlor nur die Formel M_2Cy_3 vor.

Ob nun die Bezeichnungsweise oder die Formulirung der Doppelcyanide durch Angabe und Zusammenstellung der letzten Elemente, das Cyan als solches hier angenommen, oder selbst dieses noch in seine Elemente aufgelöst, einen erheblichen Nutzen habe, kann man unbedenklich in Zweifel stellen. Der Hauptnutzen besteht wohl in der Kürze der Schreibart, denn es wird die Wiederholung des Zeichens für Cyan oder seiner Elemente vermieden. Dafür werden Zahlen nothwendig oder deren Vermehrung: für $KCy + AuCy$ hat man zu schreiben $KAuCy_2$, für $2KCy + FeCy$ aber K_2FeCy_3, u. s. w. Diese Schreibart mag für das Notizbuch ganz gut sein, aber für wissenschaftliche Vorstellungen passt sie nicht. Wenn es die Aufgabe der Chemie ist, die Wirkung der Affinität, derjenigen Anziehung, welche zwischen kleinsten Theilchen verschiedener Körper nach bestimmten, auf ein gewisses System zurückführbaren Proportionen thätig ist, zu untersuchen und ihrer Richtung und Intensität nach zu bestimmen (das letztere ist leider zur Zeit kaum, das erstere häufig gar nicht möglich!), so wird natürlich in dem uns vorliegenden bestimmten Falle zunächst die Frage gelöst werden müssen, ob drei Elemente, welche irgend einen Körper ausmachen, gleichmässig Anziehungen zu einander ausüben, oder ob nicht bei gewissen Proportionen die Anziehung des einen Elementes zum zweiten durch die vorherrschende Anziehung des dritten zu beiden ersten theilweis oder vollständig aufgehoben werde. Ist $K + S + 4O$ gegeben, so kann der Schwefel in diesem Complexe unter keiner Bedingung vom Kalium angezogen werden. Vermehrt man die Masse von Kalium, so bilden sich beim Glühen allemal 4 Aequ. Kaliumoxyd auf 1 Aequ. KaliumMonosulphid, bis bei Uebermaass von Kalium KSO_4 ganz verschwindet. Vermehrt man im Complexe KSO_4 die Masse des Schwefels, so bleibt im Glühen der Complex unverändert. Vermindert man aber die Masse des Sauerstoffs, z. B. zu KSO_3, so entsteht neben $KaOSO_3$ nur Kaliummonosulphid (ohne Kaliumoxyd) und bei gleichzeitiger Vermehrung des Schwefels, z. B. zu KS_2O_3, bildet sich neben $KaOSO_3$ ebenfalls ohne Kaliumoxyd Kaliumpentasulphid. Was macht aber den Complex KSO_4 so beständig, so dass die bei andern Verhältnissen der drei Elemente hervortretende Verwandtschaft des Kaliums zum Schwefel nicht in Wirksamkeit kommt? Auf jeden Fall der Umstand, dass das Kalium darin durch eine bestimmte Proportion des an sich stärkeren Sauerstoffs gebunden ist, und zwar schon durch $^1/_4$ der vorhandenen Masse desselben: ein andres Verhältniss ist hier nicht anzunehmen, weil die Erfahrung ein andres nicht erkennen lässt; zu gleicher Zeit ist aber auch der Schwefel durch den noch übrigen Sauerstoff so stark gebunden, dass derselbe keine Anziehung zum Kalium in seiner Verbindung zum Sauerstoff ausüben kann. Die Unwahrscheinlichkeit, dass das Kalium mit SO_4 vereinigt sei, braucht hier nicht nochmals erörtert zu werden, und wird durch die unerhebliche Bemerkung einer berühmten neuern Auctorität gewiss nicht verringert, „dass nämlich das Kalium in der Verbindung $K. SO_4$ nicht frei, sondern überall (?) mit dem Körper SO_4 verbunden, und daher, so lange nicht stärkere Verwandt-

schaften wirken, chemisch indifferent sei". Nach Aussen ist das Kalium ohne Zweifel im schwefelsauren Kali innerhalb der gegebenen Grenzen indifferent, im Innern aber durchaus nicht: hier übt es eine Anziehung fortwährend aus, wovon wir zum Theil das feste Bestehen der ganzen Verbindung ableiten, und auf die Beurtheilung und Schätzung dieser Anziehung kommt es eben hier an; aus der obigen Auseinandersetzung ergiebt sich aber, dass man gar keinen Grund haben kann, Kalium dem Körper SO_4 gegenüber sich zu denken. Ist der Nachweis von der Stellung des Kaliums im schwefelsauren Kali hiernach so sicher, als es überhaupt in der Chemie sein kann, so dürfte man auch kaum zweifeln hinsichtlich der Stellung des Kaliums im schwefligsauren und unterschwefligsauren Kali, in KSO_3 und KS_2O_3. Denn auch diese Körper können sich mit Kalium nicht erhalten, ohne Kali und SchwefelKalium zu bilden. Und wenn sie sich auch nicht ohne Verändrung erhitzen lassen wie das schwefelsaure Kali, so lösen sie sich doch wie dieses ohne Verändrung in Wasser auf, was gar nicht Statt finden könnte, wenn das Kalium nicht zu Kali oxydirt in der Verbindung enthalten wäre. Auch geht das Nämliche aus dem Verhalten dieser Salze mit Schwefelsäure hervor. Was nun bei KSO_4, KSO_3, KS_2O_3 gilt, gilt ebenmässig bei $KAu\,Cy_2$ oder $KAu\,Cy_4$: sind gewisse Gruppirungen mit Bestimmtheit nachzuweisen, so wird man diese durch die wissenschaftliche Formel anzugeben haben, und diese sind für die Wissenschaft viel wichtiger als s. g. Reactionsformeln.

Betrachtung der einzelnen Cyanide und deren Verbindungen.

CyanWasserstoff, WasserstoffCyanid.

Man hat diesen Körper zur Zeit seiner Entdeckung den Namen Blausäure gegeben, weil man ihn aus dem „Berlinerblau" darstellte, und Säure ist derselbe genannt worden, aus dem nämlichen Ungrunde, der auch bei der Benennung des ChlorWasserstoffs obgewaltet hat.

Ob CyanWasserstoff natürlich vorkomme, kann in Zweifel bleiben, da alle Pflanzen, aus deren Theilen derselbe ausgezogen worden ist (Blätter und andere Theile von Kirschlorbeer, bittre Mandeln, Kerne von Steinfrüchten u. a.), erst beim Maceriren mit Wasser und bei nachheriger Destillation CyanWasserstoff liefern oder wenigstens die grösste Menge.

Dass Cyan und Wasserstoff sich direct nicht vereinigen können, ist schon erwähnt worden. Bisweilen vereinigen sich beide Körper gleich im Augenblicke der Bildung des Cyans, wie z. B. wenn man ameisensaures Ammoniak ($H_3N\ HO + HC_2O_3$) durch eine schwach glühende Röhre hindurchtreibt, wo HC_2N und $3HO$ erhalten werden. Bei der Zersetzung des Amygdalins in Berührung mit Emulsin findet wohl eine ähnliche Vereinigung von Wasserstoff mit Cyan im Momente seiner Bildung Statt. Gewöhnlich erzeugt man die Verbindung auf ganz analoge Weise, wie die andern Verbrennungsproducte des Wasserstoffs: man zersetzt verschiedene Cyanide, wie von Kalium, Blei, Silber, Quecksilber durch verschiedene Verbrennungsproducte des Wasserstoffs, hauptsächlich durch dessen Chlorid und Sulphid oder durch Wasser unter Beihülfe einer Sauerstoffsäure, wozu man Schwefelsäure, Phosphorsäure und Weinsäure benutzt hat. Das Cyankalium lässt Wöhler durch Glühn von 8 Th. möglich trockenstem Blutlaugensalz, 3 Th. geglühtem Weinstein und 1 Th. Kohle darstellen; die geglühte ungeschmolzene Masse wird mit Wasser (6 Th.) infundirt und nach Sedimentation des Unlöslichen die Flüssigkeit abgegossen. Statt des reinen CyanKaliums wendet man in der Regel dessen Verbindung mit CyanEisen, das gemeine Blutlaugensalz an (nach Wöhler nimmt man auf 10 Th. der letztern 7 Th. concentrirte Schwefelsäure mit der doppelten Menge Wassers verdünnt!). In den meisten Fällen ist Anwendung von Wärme nöthig, um den CyanWasserstoff von den auf der andern Seite entstehenden Producten zu befreien. Um den CyanWasserstoff wasserfrei darzustellen, lässt man Chlor- oder SchwefelWasserstoffgas in trocknem Zustande auf CyanSilber oder -Quecksilber, welche

in einer langen nicht allzuweiten Glasröhre aufgehäuft liegen, einwirken und kühlt die Vorlage sehr stark ab. Bei Anwendung von ChlorWasserstoff kann Verunreinigung des CyanWasserstoffs damit vorkommen; zur Vermeidung derselben wendet man nicht soviel ChlorWasserstoff an, um alles CyanSilber oder Quecksilber zu zersetzen und legt eine ziemliche Parthie Marmor in nicht zu grossen Stückchen vor; man füllt ausserdem, um alles Wasser zurückzuhalten, noch $^1/_4$ oder $^1/_5$ der Glasröhre mit Chlorcalciumstückchen an. Bei Anwendung von SchwefelWasserstoff vertauscht man den Marmor mit kohlensaurem Blei und lässt den Process enden, sowie dieses sich anfängt zu schwärzen. Aus einem verdünnten CyanWasserstoffWasser kann man durch wiederholte Destillation (so dass man vom erhaltenen Destillate immer nur ein Drittel etwa abzieht) und durch endliche Anwendung von geschmolzenem Chlorcalcium ebenfalls wasserfreien CyanWasserstoff gewinnen: man setzt letzteres zur Flüssigkeit, welche in einer tubulirten, mit einer Abkühlungsvorrichtung verbundenen Retorte enthalten ist, in kleinen Stücken zu, damit die Temperatur nicht allzustark sich erhöhe; zerfliesst das Chlorcalcium zu langsam, so hebt man mittelst eines mit concentrirter Chlorcalciumlösung gefüllten Hebers die untere Schicht von Flüssigkeit ab, bringt von Neuem Chlorcalcium in die Retorte und verfährt wie angegeben, so lange bis das Chlorcalcium unverändert bleibt; zuletzt destillirt man. Bei der Darstellung des wasserfreien Cyanwasserstoffs in flüssiger Form ist für möglich stärkste Abkühlung der Vorlage Sorge zu tragen.

Zersetzung erleidet der CyanWasserstoff sehr leicht und unter verschiedenen Umständen. Wie SchwefelWasserstoff wird er nicht blos durch Electricität zersetzt, sondern auch durch blosse Wärme, das Cyan zerfällt jedoch, wenigstens theilweis, hierbei in seine beiden Elemente. In Berührung mit Sauerstoffgas wird leicht der Wasserstoff und der Kohlenstoff verbrannt, in der Regel der Stickstoff als Gas ausgeschieden; aber beim raschen Abbrennen (beim Verpuffen) eines Gemenges von CyanWasserstoff- und von SauerstoffGas bildet sich auch ein Oxyd des Stickstoffs, nämlich das Pentoxyd. Gebundener Sauerstoff veranlasst oft die gleiche Verbrennung, so der an Kupfer gebundene; das Kupferoxyd kann jedoch auch bei niedern Temperaturen Cyangas liefern, also nur den Wasserstoff verbrennen. Man könnte annehmen, dass im Anfange durch Austausch der Bestandtheile Kupfermonocyanid entstehe, dass dieses aber bei raschem Zurückgehen auf KupfersemiCyanid Cyan ausgebe. Bleibioxyd erzeugt mit CyanWasserstoff in seiner wässrigen Auflösung Bleicyanid, Wasser und Cyan; natürliches Manganbioxyd (Braunstein) absorbirt luftförmigen CyanWasserstoff, mit Wasserstoff gemengt vollständig, ohne Cyangas auszugeben. Aber der CyanWasserstoff kann auch so zersetzt werden, dass sich WasserstoffGas abscheidet und Cyan gebunden wird; so wenn die Verbindung, mit Wasserstoff- oder StickstoffGas verdünnt, auf erhitztes Kalium wirkt; Eisen, dem man eine so starke Anziehung zum Cyan zuschreibt, veranlasst, wie es scheint, keine ähnliche Zersetzung oder nur in Temperaturen, wo das Cyan in die Elemente zerfällt. Eine eigenthümliche, noch unerklärte Zersetzung erleidet der CyanWasserstoff, wenn man sie mit oder ohne Weingeist sich selbst überlässt und besonders, wenn man sie dem Lichte aussetzt und ein Alkali oder Ammoniak hinzufügt: die farblose Flüssigkeit wird unter Ab-

schluss der atmosphärischen Luft, in ganz angefüllten Gefässen, gelb und dann sehr rasch immer dunkler und dunkler, bis sie durch eine schwarze oder schwarzbraune Masse undurchsichtig geworden ist; anfangs geht die Flüssigkeit gefärbt durchs Filter, so dass man das Durchgegangene nicht von der unfiltrirten Flüssigkeit unterscheiden kann; nach und nach findet aber eine Ausscheidung Statt und die Flüssigkeit geht am Ende völlig wasserhell durchs Filter. Hierbei verliert sich bei der wässrigen Flüssigkeit der Geruch vollständig. Die sich absetzende Masse wird von Einigen Paracyan genannt, von Andern Azulminsäure, woraus sich von selbst ergiebt, dass man über diesen Körper noch nicht aufgeklärt sei. Die Zersetzung geht um so rascher vor sich, je concentrirter die Flüssigkeit ist, doch auch bei ziemlich gleicher Concentration zeigen Portionen von verschiedener Darstellung sehr verschiedene Zersetzbarkeit: wasserfreie zersetzte sich manchmal in einigen Stunden, manchmal erst in vierzehn Tagen. Man ist geneigt, diese Veränderung von Gegenwart von Ammoniak abzuleiten und stützt sich hierbei auf die Beobachtung, dass am allerleichtesten die Flüssigkeit sich verändere, welche man über Kalk oder Magnesia rectificirt hat, dahingegen den meisten Angaben nach die am längsten unverändert bleibe, welche man mit einer kleinen Portion eines das Ammoniak anziehenden Körpers (Chlor-Wasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure) mengt oder damit rectificirt. — Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt den CyanWasserstoff um so leichter und schneller, je concentrirter die Flüssigkeiten sich treffen; es bildet sich Ammoniak, welches mit den zugebrachten Säuren sich verbindet, und Ameisensäure, welche beim Erhitzen sich verflüchtigen kann (HC_2N, $3HO = H_3N$, HC_2O_3); unter manchen Umständen kann sich die Ameisensäure auch noch weiter zersetzen. Von verdünnten Säuren hat man eine solche Einwirkung nicht wahrgenommen, im Gegentheil soll eine sehr kleine Menge einer solchen Substanz die s. g. Blausäure vor der Selbstentmischung schützen. Die nämliche Zersetzung, zu Ameisensäure und Ammoniak, führen die Alkalien, besonders in der Wärme, herbei. Mit sehr vielen Oxyden zersetzt sich der CyanWasserstoff über das Kreuz, so dass Wasser und das dem Oxyde entsprechende Cyanid entsteht; ganz besonders tritt diese Wirkung ein, wenn ein Cyansalz entstehen kann.

Beschreibung des CyanWasserstoffs.

Der CyanWasserstoff ist bei — 15° eine faserige Krystallmasse, über diese Temperatur eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit von etwa 0,70 spec. Gew., bei 26 bis 27° siedend, der entstandene Dampf hat ein spec. Gew. von 0,9476. Bei Verdunstung in mittlerer Temperatur wird soviel Wärme gebunden, dass ein Theil der Flüssigkeit erstarrt. Die Verbindung riecht stark wie bittre Mandeln, schmeckt anfangs erfrischend, dann bitter und wirkt ausserordentlich giftig; schon kleine Mengen bewirken beim Einathmen Schwindel und Kopfweh. Sie röthet Lackmus vorübergehend und schwach.

Mit Wasser vermengt sie sich in jedem Verhältnisse und bildet ausserdem noch mit Weingeist versetzt, bei etwa 2 % reinen CyanWasserstoffs die

medicinische Blausäure. Das spec. Gewicht nimmt mit dem Wassergehalte zu; Ure hat folgende Bestimmungen gegeben:

Spec. Gew.	Gehalt	Spec. Gew.	Gehalt	Spec. Gew.	Gehalt
0,9570	16,0 %	0,9914	5,3 %	0,9967	2,5 %
0,9768	10,6 -	0,9923	5,0 -	0,9970	2,3 -
0,9815	9,1 -	0,9930	4,6 -	0,9973	2,1 -
0,9840	8,0 -	0,9940	4,0 -	0,9974	2,0 -
0,9870	7,3 -	0,9945	3,6 -	0,9975	1,77 -
0,9890	6,4 -	0,9952	3,2 -	0,9978	1,7 -
0,9900	5,8 -	0,9958	3,0 -	0,9979	1,6 -
		0,9964	2,7 -		

Diese Mengungen haben den Geruch und Geschmack der reinen Säure, natürlich nur schwächer; ihre Giftigkeit nimmt, auch bei gleicher absoluter Menge mit der Verdünnung bedeutend ab.

Ueber das chemische Verhalten des CyanWasserstoffs.

Der CyanWasserstoff ist von der ersten Entdeckung an Säure genannt worden, und doch ist derselbe nicht im Geringsten eine Säure! Denn wonach urtheilt man hier? Was bestimmt die Chemiker, den Cyan-Wasserstoff für eine Säure zu halten? Wohl reagirt er „sauer“ auf Lakmus! Dass aber diese Reaction bei Beurtheilung des chemischen Verhaltens der Körper völlig bedeutungslos sei, ist schon mehre Male hier und anderwärts ausgesprochen worden: Kieselsäure, Wolframsäure, Tantalsäure u. a. reagiren nicht auf Lakmus, Boraxsäure auf Veilchenblau und auf Curcume wie die Alkalien, alle Vitriole, alle Alaune aber wie Säuren, letztere sehr stark; nimmt man etwa bei den Sulphiden, um über ihren chemischen Charakter zu urtheilen, auf das Verhalten gegen Pflanzenpigmente Rücksicht? — Sauerstoffsäuren sind dadurch charakterisirt, dass sie sich mit vielen Oxyden chemisch verbinden: sollte dieses Verhältniss nicht auch für die s. g. Wasserstoffsäuren, also auch für den CyanWasserstoff entscheiden? Wirklich wird derselbe mit Energie von den Oxyden des Silbers, Quecksilbers, Kupfers, Zinks angezogen, selbst wenn einige derselben mit manchen den allgemeinen Annahmen nach oft sehr starken Säuren verbunden sind. Und doch folgt daraus noch nicht, dass der Körper eine Säure sei. Denn derselbe hört bei diesen Anziehungen auf zu sein, ebenso wie das gegebene Oxyd: es bildet sich in der Regel ein neues Cyanid und Wasser. Und wenn man die wenigen Ausnahmen, wo man sagen könnte, es sei neben einem Oxyde CyanWasserstoff zugegen, als Beweise für den sauren Charakter des letztern ansehen wollte, so wären es doch nur sehr schwache und auf gewissen Conventionen beruhende, etwa von gleichem Werthe, wie die, welche man für den sauren Charakter des Wassers vorbrächte, wenn man nur auf die Hydrate der Chloride von Natrium, Baryum, Calcium u. a. m. hinwiese. Man sagt, das Chromtrioxyd sei eine Säure und richtet sich hierbei nach dessen Verhalten zum Natriumoxyd, oder zum Bleioxyd oder Silberoxyd, nicht nach dem Verhalten zum Kaliumchlorid oder Baryumchlorid u. s. w. Wären letztere Verbindungen einzig

und allein bekannt, die Verbindungen aber mit Sauerstoffbasen nicht, man würde grosses Bedenken tragen, das Chromtrioxyd als Säure aufzuführen. Neu entdeckte, aus einem organisirten Körper gezogene Säuren, welche man allgemein für Sauerstoffsäuren ansieht, hält man für Säuren, weil sie mit Sauerstoffbasen sich verbinden; hier giebt man sich gar nicht die Mühe, das Verhältniss dieser Körper zu Sulphiden oder Fluoriden u. s. w. zu untersuchen, nämlich insofern man blos ihr chemisches Moment ermitteln will. Rohr- und Krümel-Zucker hält man für schwachsaure Körper, nach ihrem Verhalten zu den Oxyden von Calcium, von Blei u. a., nicht nach ihrem Verhalten zum Kochsalz. Kein Chemiker hat je daran gedacht, den Pentasulphiden von Arsen oder Antimon ihren sauren Charakter deswegen zu bestreiten, weil sie ohne Veränderung mit Kalium- oder NatriumOxyd sich nicht verbinden können und das Siliciumfluorid gilt nicht deshalb für eine Säure, weil es durch dieselben Oxyde zersetzt wird. Man urtheilt bei allen diesen Fragen nach dem Verhalten gegen gleichnamige Verbindungen: man nennt Oxyde Sauerstoffsäuren, weil sie mit Sauerstoffbasen sich chemisch vereinigen, Sulphide Sulphosäuren, weil sie mit Sulphobasen nach bestimmten Proportionen zusammentreten, und ebenso bei den übrigen Combusten.

Ist diese Beurtheilungsweise die einzig richtige, so muss sie auch auf die Cyanide im Allgemeinen angewandt werden, und speciell auf den CyanWasserstoff. Hier haben wir folgende Verbindungen:

$2HCy + FeCy$	$3\,HCy + Fe_2Cy_3$	$HCy + AgCy$
$RuCy$	Co_2Cy_3	$PtCy$
$OsCy$	Cr_2Cy_3	$HCy + AuCy_3$

In allen diesen Verbindungen steht der CyanWasserstoff an der Stelle, welche sonst von CyanKalium, -Natrium, -Blei u. a. ausgefüllt wird; er spielt eine Rolle wie das Wasser in manchen OxydVerbindungen: $Ka\,O + SO_3$ und $HO + SO_3$, $Ba\,O + NO_5$ und $HO + NO_5$ u. s. w. Von einem gleichen Verhalten des SchwefelWasserstoffs in analogen Verbindungen der anorganischen Chemie hat man noch wenige Beispiele, vielleicht blos $HS + CS_2$, $HS + SnS_2$ ($?HS + MoS_3$). Die Verhältnisse hat man mit Bestimmtheit dem Versuche nach nicht in allen angeführten CyanVerbindungen kennen gelernt; man kennt sie in den drei ersten und in den CyanPlatinWasserstoff; die übrigen Formeln sind aufgestellt nach der Entstehung der Körper und den Verbindungen, aus welchen sie dargestellt wurden, die letzte Formel nach der sehr wahrscheinlichen Deutung, welche L. Gmelin (Handb. 1848, Bd. IV, S. 431) von einem Versuche Himly's gegeben hat. Trotzdem erscheint doch ihre Existenz im Allgemeinen ausser Zweifel gestellt und ebenso dass der CyanWasserstoff darin die Basis, keineswegs die Säure ausmacht. Die Röthung (Zersetzung) des Lakmusblaues wird durch die CyanEisenWasserstoffe und die andern analogen Körper stärker bewirkt, als durch den reinen CyanWasserstoff, aus einem gleichen Grunde, wie das Wasser durch Zink oder Eisen bei gewöhnlicher Temperatur erst zersetzt wird, wenn man eine Säure mitwirken lässt, welche das entstehende Oxyd chemisch anzieht.

Wäre der CyanWasserstoff wirklich so unbedingt eine Säure, wie z. B. unter den Sulphiden das Phosphormonosulphid, so müssten Verbindungen

möglich sein von CyanWasserstoff nicht blos mit CyanKalium oder -Natrium, sondern auch mit andern Cyanbasen, ungefähr wie das Phosphormonosulphid nicht blos mit Kaliumsulphid, sondern auch mit Mangansulphid u. a. m. sich vereinigen kann. In der Verbindbarkeit mit CyanKalium oder -Natrium könnte man nur ein schwaches Zeichen von Säuerlichkeit erblicken: man hätte hier nämlich blos Analogien der Verbindungen des Kaliumoxydes mit Wasser, des Kaliumfluorides mit FluorWasserstoff, des Kaliumsulphides mit SchwefelWasserstoff vor sich. Aber nicht einmal solche Verbindungen haben sich bis jetzt dargeboten und daher ist der CyanWasserstoff den jetzigen Erfahrungen nach keineswegs für eine Säure auszugeben, vielmehr hat man ihn in allen obigen Verbindungen als Basis zu betrachten.

Nur noch eine einzige Verbindung giebt es, in welcher auf den ersten Anblick oder vielmehr nach althergebrachter Gewohnheit der CyanWasserstoff eine ähnliche Rolle wie eine Säure spielen könnte, das ist die Verbindung mit Ammoniak. Aber die Sache ist keineswegs so gewiss, als man sie gewöhnlich hinstellt. Ueber das chemische Verhalten des Ammoniaks findet man alle wesentlichen Punkte zusammengestellt und beleuchtet in des Verfassers System der anorganischen Chemie, S. 173 fgg. Zwei Punkte sollen hier nur hervorgehoben werden. Es sind die Verbrennungsproducte des Wasserstoffs, mit Ausnahme des Wassers, die einzigen Körper, welche mit Ammoniak sich etwa in der Art vereinigen, wie eine Sauerstoffsäure mit einer Sauerstoffbasis, d. h. es werden gewisse Eigenschaften von beiderlei Körpern, z. B. Wirkung auf gewisse Pflanzenpigmente, Geruch und Geschmack bei der Vereinigung aufgehoben oder mehr oder minder verändert, etwa wie man es bei der Entstehung von einigen Sauerstoffsalzen beobachtet. Und diess gilt eigentlich auch blos von Fluor-, Chlor-, Brom- und Iod-Wasserstoff; Schwefel-, Selen- und TellurWasserstoff können das Ammoniak viel weniger, wie man zu sagen pflegt, sättigen, obgleich die Verbindbarkeit nach bestimmten Proportionen und in genauer Uebereinstimmung mit den ersten Ammoniakverbindungen, ausser allen Zweifel gesetzt ist. Die Verbindbarkeit ist am allerschwächsten beim Wasser und das hervorragendste Kennzeichen einer chemischen Verbindung von Ammoniak und Wasser, das bestimmte Verhältniss zwischen beiden Elementen, nimmt man eigentlich nur in den Verbindungen derselben mit Sauerstoffsäuren wahr. In Betracht der angeführten Beobachtungen besinnt man sich auch gar nicht, die Verbindungen des Ammoniaks mit den vier ersteren Verbrennungsproducten des Wasserstoffs (HF bis HI) für Salze gelten zu lassen, die drei nächsten stellt man der Analogie wegen auch dahin, aber von einem Ammoniak-hydrat spricht Niemand, ausser Berzelius, dieser jedoch wie gewöhnlich ohne Anführung wissenschaftlicher Gründe. Die in andrer Hinsicht unhaltbare Ammoniumtheorie hat wenigstens die gute Seite, die Verbindungen des Ammoniaks mit den Verbrennungsproducten des Wasserstoffs alle acht zusammenzustellen, indem dieselben darnach als Verbrennungsproducte eines hypothetischen Radicals angesehen werden. Hiernach sind sie eigentlich schon sehr bestimmt aus der Klasse der Salze genommen, und man wäre gewiss schon lange gewohnt, die Verschiedenheit anzuerkennen, wenn die Ansichten H. Davy's sich früher und allgemeiner Platz verschafft hätten, und nicht durch das Phantom der Haloidsalze zurückgedrängt wor-

den wären. Es ist ein auffallendes Zeichen von Inconsequenz und individueller Willkühr, diese Verbindungen ein Mal für Verbrennungsproducte eines Körpers anzusehen und das andre Mal mit Verbindungen von Verbrennungsproducten zusammenzustellen. Hielt man nun auch die genannten Verbindungen des Ammoniaks für Salze und hält sie wohl auch jetzt noch dafür, so denkt man gar nicht daran, die Verbindungen des Ammoniaks mit Verbrennungsproducten andrer Elemente den Salzen zuzuzählen, ja an einigen Verbindungen mit sonst als Säuren unangefochten gebliebenen Oxyden, wie mit dem Trioxyd von Schwefel und den Bioxyden von Schwefel und von Kohlenstoff hat man so grosse Differenzen beobachtet, dass eine besondere Nomenclatur für nothwendig erachtet wurde. Hieraus geht hervor, dass ein Körper allein deswegen, weil er mit Ammoniak in chemischen Proportionen sich vereinigt, durchaus nicht eine Säure zu nennen sei. Dazu kommt nun noch, dass die einzigen Verbindungen des Ammoniaks, welche weiterer chemischer Verbindungen fähig sind, nämlich eben die mit den Verbrennungsproducten des Wasserstoffs, bei diesen Verbindungen die Analogie einfacher Verbrennungsproducte, namentlich von Kalium zeigen (also H_3NHCl mit KaCl), keineswegs die von Salzen, die man ja schon ihren nächsten Bestandtheilen nach nicht nachweisen kann.

Alles, was hier über die fraglichen Verbindungen der Verbrennungsproducte des Wasserstoffs mit Ammoniak vorgebracht worden ist, gilt genau auch vom CyanWasserstoff, und man sieht, wie schwach der Beweis für den sauren Charakter dieses Körpers auch von dieser Seite her ist.

Es sind noch einige Verbindungen des CyanWasserstoffs entdeckt worden, welche jedoch ebenso wenig eine Handhabe darbieten, über den chemischen Charakter des CyanWasserstoffs klarer zu werden, das sind Verbindungen mit einigen Chloriden, von denen die erste Wöhler entdeckte und genau untersuchte; die übrigen lehrte L. Klein kennen mit Ausnahme der Verbindung mit ChlorBor, deren Kenntniss wir Martius zu verdanken haben. Es sind folgende Körper aufzuführen:

$HCy + Ti\,Cl_2$ $\quad 2HCy + Fe_2\,Cl_3 \quad 3HCy + SbCl_5$

$+ Sn\,Cl_2 \quad xHCy + Bo\,Cl_3.$

Die Darstellung dieser Verbindungen wird am besten so bewirkt, dass man zu den resp. Chloriden CyanWasserstoffGas leitet; bei Anwendung des flüssigen CyanWasserstoffs geht die Vereinigung unter Erhitzung und Kochen vor sich, was beim Titanchlorid ausdrücklich angegeben ist, bei den Chloriden von Eisen und Antimon ist von einer Temperaturerhöhung nichts, beim Eisen ein Zischen erwähnt, bei dem Zinnchloride war aber eine Erwärmung nicht bemerkbar.

Titanchlorid CyanWasserstoff bildet sich in Gestalt eines gelben Pulvers, was bei vorsichtigem Erhitzen schon unter 100° zu klaren, glänzenden, citrongelben Krystallen (rhomb. Pyramiden und Combinationen derselben) sublimirt, bei rascher Erhitzung zu einer zusammenhängenden Masse.

Wird der Dampf der Verbindung durch ein glühendes Glasrohr getrieben, so überzieht sich dasselbe mit kupferfarbenem StickstoffTitan, dem Kohle beigemengt ist. Im Chlorgase kann sie unverändert sublimiren. Wenig Wasser veranlasst unter Erhitzung Entwicklung von CyanWasserstoff, mehr

bewirkt klare Auflösung. An der Luft raucht die Verbindung, riecht nach Blausäure, wird rasch weiss und zerfliesst schnell zu einer klaren dicken Lösung.

Zinnchlorid CyanWasserstoff bildet sich in schönen Krystallen, wenn man das Zinnchlorid in einer Glasröhre ausbreitet und CyanWasserstoffGas darüberleitet, mit flüssiger Blausäure entsteht eine krystallinische Masse; die farblosen Krystalle sind dem Anschein nach isomorph mit der Titanverbindung. Die Krystalle brechen das Licht stark, verdunsten in einem trocknen Luftstrom so rasch wie wasserfreie Blausäure und werden dabei weiss und undurchsichtig. Wasser zersetzt die Verbindung, auch die Feuchtigkeit der Luft.

EisenchloridCyanWasserstoff bildet anfangs eine braunrothe Flüssigkeit, welche aber bald krystallinisch erstarrt. Die Verbindung schmilzt bei 100°, zerfliesst an der Luft und verliert dabei CyanWasserstoff.

AntimonchloridCyanWasserstoff, entstehend als bis 30° erwärmtes Antimonpentachlorid mit CyanWasserstoffgas zusammengebracht ward, krystallisirt in deutlichen, klaren Prismen, welche zwischen 70 und 100° selbst in kohlensaurem Gase unter theilweiser Zersetzung sich verflüchtigen. An der Luft zerfliesst die Verbindung, raucht nicht, und wird durch Wasser zersetzt: es scheidet sich Antimonpentoxyd aus.

Die drei letzten Verbindungen hat man mit Ammoniakgas in Berührung gebracht: die Zinnverbindung vereinigt sich damit zu einem weissen, sublimirbaren Körper; die Eisenverbindung giebt ein grünschwarzes Pulver, was in Wasser unter Ausscheidung von Cyanblau sich löst, und beim Erhitzen CyanWasserstoff, Eisenmonochlorid und eisenhaltigen Salmiak liefert; die Antimonverbindung vereinigt sich mit Ammoniak zu einem braunrothen Pulver.

C. A. Martius hat die Beobachtung mitgetheilt, dass Chlorbor CyanWasserstoffgas unter Wärmeentwicklung absorbire, es entstehe bei gehöriger Abkühlung ein fein krystallinisches Pulver, das schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer braunen Flüssigkeit zerfliesse und sich zersetze.

CyanWasserstoffAmmoniak.

Das CyanWasserstoffAmmoniak bildet sich häufig genug bei Zersetzung von einfacheren Stickstoffverbindungen, wie der Oxyde des Stickstoffs und des Ammoniaks unter verschiedenen Bedingungen. So entsteht die Verbindung, wenn das Bi- oder Trioxyd von Stickstoff mit Kohlenwasserstoffen, besonders gasförmigen, in Berührung mit glühendem Platinschwamm gebracht wird, auch ohne den Platinschwamm, wenn man dafür stärker glüht; die salpetrigsaure Weinnaphtha giebt auch unter gleichen Umständen CyanWasserstoffAmmoniak; Ammoniakgas über glühende Kohle, ja selbst über Graphit geleitet, giebt den nämlichen Körper; statt des reinen Ammoniaks kann man auch Mischungen brauchen, aus welchen vorhandenes Ammoniak entwickelt wird, selbst mit Kohlensäure verbunden, oder auch Mischungen und Stoffe, aus denen beim Erhitzen erst Ammoniak gebildet wird. Aber das CyanWasserstoff-Ammoniak entsteht auch durch unmittelbare Vereinigung der nächsten Elemente: nach Bineau vereinigen sich gleiche Umfangstheile von CyanWasserstoff- und von Ammoniak-Gas ohne Verdichtung,

ebenso wie ChlorWasserstoff und Ammoniak. Endlich kann man auch verschiedene Cyanide genau gemengt mit verschiedenen Ammoniak-Verbindungen (z.B. KaCy mit $H_3N + HCl$ oder PbCy mit $H_3NHO + SO_3$, mögen KaCy oder PbCy selbst in Verbindung mit Fe Cy gegeben sein) einer sehr gelinden Erwärmung unterwerfen, um den nämlichen Körper zu gewinnen.

Das CyanWasserstoff-Ammoniak wird ausser durch Basen und Säuren in die nächsten Bestandtheile, auch wie der reine CyanWasserstoff zersetzt; so verwandelt es sich in einen braunen Stoff (Azulminsäure? Paracyan?) um, rascher in höherer Temperatur, als wenn die Krystalle zwischen Eis kalt erhalten werden, rascher von atmosphärischer Luft umgeben, wo Sauerstoffgas absorbirt werden soll, als in Wasserstoffgas. In Dampfform lässt sich der Körper entzünden und brennt mit gelblicher Flamme. Chlor und Brom wirken sehr kräftig ein und geben unter Wärmeentwicklung ausser andern Producten Chlor- oder Brom-Cyan.

Man kann das CyanWasserstoff-Ammoniak in Krystallform (es werden Würfel und quadratische Säulen genannt) erhalten, auch wie Salmiak farrenkrautartig; es ist weiss oder farblos, schmeckt und riecht nach den Bestandtheilen, ist höchst giftig, wirkt auf Pflanzenpigmente wie die Alkalien, und siedet schon bei 36°. Von Wasser und Weingeist wird er sehr leicht aufgelöst.

Es ist mit andern Cyaniden in gleicher Art wie das CyanKalium verbindbar.

Cyanide der Alkalimetalle.

Man kennt bis jetzt:

Ka Cy NaCy Ba Cy Sr Cy CaCy.

Die beiden ersten sind sehr ausführlich untersucht worden; die drei letzten kennt man nur oberflächlich.

Die Erzeugung von *CyanKalium* ist schon mehrmals erwähnt worden, und es kann wohl darauf zurückgewiesen werden. Sie fällt oft genug mit der Erzeugung oder Entstehung des Cyans selbst zusammen. Man kann aber CyanKalium durch Vereinigung beider Elemente gewinnen: Kalium absorbirt in der Kälte langsam Cyangas, rasch in der Hitze; ebenso nimmt Kalium das Cyan aus der Verbindung mit Wasserstoff auf, sowie aus andern Cyaniden, wie z. B. aus denen des Eisens. Aber auch das Kalium kann gebunden sein: so entsteht bei Einwirkung des Cyangases auf kohlensaures Kali in Glühhitze nach Wöhler CyanKalium neben cyansaurem Kali; bei Gegenwart von Wasser bildet sich der oft genannte dunkelfarbige Körper (? Azulmsäure, Paracyan), aber auch kohlensaures Ammoniak, offenbar aus der Cyansäure. CyanWasserstoff wird durch Aetzkali unter Bildung von Cyankalium und Wasser zersetzt; andre Cyanide werden in ähnlicher Weise zersetzt, besonders leicht, wenn das CyanKalium in neue Verbindungen mit Cyaniden eintreten kann; will man es aber für sich allein haben, so muss man den Process so einrichten, dass man keine zu verdünnte wässrige Auflösung erhält, weil sonst beim Abdampfen das Product mehr oder weniger wieder zersetzt wird, daher man lieber ganz starken Weingeist als Auflösungsmittel benutzt, oder in einem solchen die Bildung vor sich gehen lässt; ist der Weingeist stark genug, so schlägt sich das CyanKalium sogleich nieder, bei-

nahe vollständig. Aus den Cyaniden der Silbergruppe kann man das CyanKalium mit Schwefelkalium darstellen. Endlich ist der Körper auch aus der Verbindung mit CyanEisen, namentlich aus dem gelben Blutlaugensalze (2KaCy, FeCy, 3HO), welches in Fabriken erzeugt im Handel vorkommt, auszuziehen, was nur durch Zersetzung des CyanEisens möglich ist. Diese Zersetzung wird nach möglich vollständigster Entwässerung immer durch Hitze bewerkstelligt: man glüht einfach, wo das CyanEisen so zersetzt und verändert wird, dass bei der nachfolgenden Behandlung der Masse mit kaltem Wasser oder Weingeist nur das CyanKalium sich auflöst, oder dass (viel besser!) das geschmolzene CyanKalium sogleich vom metallischen Eisen, oder Kohlenstoff- oder Paracyan-Eisen, was sich zu Boden senkt, abgegossen werden kann. Hierbei geht das an das Eisen gebundene Cyan verloren. Um dieses noch zu erhalten, hat man vorgeschlagen, die zur Bindung desselben nothwendige Menge Kalium in schicklicher Verbindung anzuwenden, und daher kohlensaures Kali dem zu zersetzenden Blutlaugensalze zuzusetzen empfohlen. Man mengt gleiche Aequivalente dieser beiden Substanzen miteinander in möglich trockenstem Zustande (Wasser veranlasst bei Glühhitze die Zerstörung einer Portion von Cyan durch Bildung von Ammoniak und von Oxyden des Kohlenstoffs!), bringt am besten in einem eisernen Gefässe das Gemeng so rasch als möglich zum Fluss, und erhält die Masse so lange in dünnem Flusse, bis sich das ausscheidende Eisen möglich vollständigst zu Boden gesetzt hat, worauf man das Flüssige vom Bodensatz abgiesst. Auf das von der Kohlensäure sich trennende Kali wirkt das Cyan des Eisencyanids ganz analog wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen: es bildet sich CyanKalium und cyansaures Kali; oder man kann auch annehmen durch Wechselwirkung des Kalis und des Eisencyanids entstehe zunächst CyanKalium und Eisenoxyd, letzteres gebe aber den Sauerstoff an CyanKalium ab, und so bilde sich cyansaures Kali. Das cyansaure Kali bildet sich jedoch auch durch Oxydation des CyanKaliums durch den atmosphärischen Sauerstoff: daher jeder unnöthige Zutritt der Luft bei der Bereitung des Cyan Kaliums zu vermeiden ist. Um die Bildung des cyansauren Kalis zu verhindern, hat man das reine kohlensaure Kali vollständig oder theilweis durch verkohlten Weinstein nach Maassgabe seines Kaligehaltes vertreten lassen. Wöhler empfiehlt eine Mischung von 8 Th. möglich trockenstem Blutlaugensalz 3 Th. geglühten Weinstein und 1 Th. Kohle zu glühn; die Masse kommt nicht in Fluss, und man muss also das CyanKalium durch Wasser oder Weingeist daraus ausziehn. Bei der mit Wasser bewirkten Ausziehung des CyanKaliums aus dem Glühungsproducte hat man in Obacht zu nehmen, dass das ausgeschiedene Eisen leicht wieder mit dem CyanKalium in Verbindung und Auflösung gehen kann, indem durch Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs das Cyan vom Kalium verdrängt auf das Eisen sich überträgt: man darf daher nicht viel Wasser und ganz besonders nicht heisses Wasser zur Extraction anwenden, und dasselbe nicht lange mit dem Eisen in Berührung lassen. Abdampfung sehr verdünnter Auflösungen führt den Verlust von allem CyanKalium herbei, auch unter Abschluss der atmosphärischen Luft, durch gleichzeitige Zersetzung des Wassers.

Das CyanKalium hat man noch nicht so zersetzt, dass entweder Cyan oder Kalium zum Vorschein gekommen wäre; und doch ist es ausserordent-

lich leicht zersetzbar, und steht hierin nicht viel unter den Verbindungen des Kaliums mit Schwefel, Selen und Tellur. Durch heftiges Glühen soll es nach Berzelius langsam in Stickstoffgas und KohlenstoffKalium sich zersetzen; doch entsteht die Frage, ob nicht das Material der Glühgefässe mit bei dieser Zersetzung thätig gewesen sein dürfte. Alle Combustoren werden wohl das Kalium verbrennen, und es wäre möglich, dass bei gehörig abgemessenen Mengen von Chlor, Brom, Jod (? Schwefel) reines Cyan abgeschieden würde: in dieser Art hat man jedoch diese Elemente nicht angewandt. CyanKalium verwandelt sich in cyansaures Kali (KaOCyO) bei längerem Schmelzen an der Luft, aber viel leichter, wenn es mit mancherlei Oxyden, ja selbst mit manchen Sauerstoffsalzen zusammen erhitzt wird, so mit den Oxyden der Silbergruppe, der Eisengruppe, mit den Oxyden des Arsens, Antimons, Wismuths, mit denen des Zinns; alle die genannten Oxyde reduciren sich zu Metall, die höheren des Mangans gehen nur auf Monoxyd zurück, was sich nun nicht weiter verändert. Schwefelsaures Kali reducirt sich zu SchwefelKalium. Dieser Reductionen wegen ist das CyanKalium ein sehr nutzbares Reagens. Mit salpetersaurem und chlorsaurem Kali verpufft das CyanKalium heftig; ob mit letzterem cyansaures Kali entsteht, ist nicht ausgemacht. — Nach der Einwirkung des Chlors auf SchwefelcyanKalium kann man annehmen, es werde sich bei Einwirkung auf CyanKalium Cyanchlorid und ChlorKalium bilden. Iod erzeugt mit CyanKalium in Auflösung sehr leicht und schnell Cyaniodid, also auch Kaliumiodid. Schwefel wirkt wie Sauerstoff: schmelzendes CyanKalium verwandelt sich mit Schwefel leicht in SchwefelcyanKalium (Ka S Cy S) um; ja auch mit gebundenem Schwefel geschieht diess, so wenn man die Sulphide von Antimon und Zinn in CyanKalium einschmilzt: Antimon und Zinn erscheinen in metallischem Zustande. SchwefelBlei ist so gut wie unveränderlich. Aufgelöstes CyanKalium hält sich unter Abschluss der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur sehr lange unverändert, in erhöhter Temperatur, beim Kochen entsteht Ammoniak und Ameisensäure, welche Verändrung auch beim Schmelzen des CyanKaliums, wenn Wasser zutritt, sich einstellen soll; in Berührung mit der Luft wird die Kohlensäure angezogen und Kali und CyanWasserstoff erzeugt, welcher letzter entweicht; in erhöhter Temperatur wird ein Theil des CyanKaliums, wie angegeben, zersetzt. Die Auflösung des CyanKaliums wird durch Schwefel in analoger Weise wie durch Sauerstoff verändert: es entsteht SchwefelcyanKalium, es wird also sowohl Kalium als Cyan verbrannt, und beide Verbrennungsproducte verbinden sich. Selen wird von wässriger Auflösung des Liebigschen CyanKaliums leicht aufgelöst, in ähnlicher Weise wie Schwefel. Chlor, Brom und Iod verbrennen zwar auch beide Elemente des Kaliumcyanids in seiner Auflösung; aber die beiden Verbrennungsproducte scheinen sich nicht vereinigen zu können. Mit mehren Oxyden, Chloriden, Bromiden, Iodiden, Sulphiden, sowie mit Sauerstoffsalzen wird das CyanKalium so zersetzt, dass Kalium-Oxyd, -Chlorid, u. s. w. und das Cyanid des zugeführten Radicals entsteht; ist dieses saurer Natur, so hört die Zersetzung des CyanKaliums bisweilen auf, sowie das Kaliumcyansalz sich gebildet hat. Mit einigen andern Chloriden, Bromiden, Iodiden, Sulphiden und Sauerstoffsalzen und zwar solcher, deren verbrennliche Elemente Cyanide nicht bilden können, wird das CyanKalium

in die gleichen Körper umgewandelt, wie im erstern Falle, unter Entwicklung von CyanWasserstoff, und Fällung der resp. Oxyde.

Das CyanKalium krystallisirt, gerade so wie das CyanwasserstoffAmmoniak in Cuben, wenn es durch Wärme verflüssigt worden war, in Octaëdern und CuboOctaëdern, wenn es aus Wasser anschiesst. Die Krystalle sind wasserhell. Das gewöhnliche geschmolzene CyanKalium ist eine weisse undurchsichtige schwachkrystallinische Masse. Das Cyanid ist geruchlos in festem Zustande, riecht aber nach CyanWasserstoff, wenn man es anhaucht, oder seine Auflösung nur kurze Zeit mit der Luft in Berührung stehen lässt; der Geschmack ist fast wie reines Aetzkali, aber auch nach CyanWasserstoff; der Körper ist sehr giftig. Pflanzenpigmente werden dadurch wie durch freie Alkalien verändert. Beim Erhitzen verknistern die aus der wässrigen Auflösung angeschossenen Krystalle, man glaubt der eingeschlossenen Mutterlauge wegen; aber das geschmolzene gemeine CyanKalium bietet bisweilen die nämliche Erscheinung dar. Bei dunklem Rothglühn tritt Schmelzung ein. Das CyanKalium löst sich sehr leicht in Wasser auf, das geschmolzene oft unter Verknisterung; es zieht schon aus der Luft Wasser an, und zerfliesst; die concentrirte Auflösung ist ölig; auch in Weingeist löst es sich auf, aber um so weniger, je concentrirter derselbe ist, so Weingeist von 95% nur zu $^1/_{80}$.

Das CyanKalium kann dem Gefühle und bisherigen Erfahrungen nach für die stärkste Cyanbase betrachtet werden, es verhält sich also gerade so wie alle übrigen Verbrennungsproducte des Kaliums. Im Feuer geschmolzenes CyanKalium verbrennt daher eine Menge von Elementen, ganz besonders solche, welche wie Säuren sich verhaltende Cyanide bilden können, während das vom Cyan getrennte Kalium aus der Atmosphäre Sauerstoff anzieht. Die wässrige Auflösung des CyanKaliums löst dieselben Elemente auf, wenn man sie zum positiven Pole einer in der concentrirten Auflösung sich schliessenden kräftigen elektrischen Kette macht. Ohne diese Hülfe erzeugen sich aber auch einige derselben Verbindungen, so die der Eisengruppe, des Zinks und des Kupfers, die des Silbers angeblich nur in Berührung mit atmosphärischer Luft, ebenso auch die des Cadmiums und Goldes; Quecksilber wirkt wenigstens auf EisencyanKalium, so dass Quecksilber in Auflösung übergeht. Zinn und Platin bleiben unverändert. Im erstern Falle der Bildung von Cyansalzen mit Kalium entwickelt sich Wasserstoffgas, im zweiten Falle wird Sauerstoff aus der Atmosphäre absorbirt, und jedes Mal entsteht eine entsprechende Menge von Kaliumoxyd. Den nämlichen Erfolg, die Bildung von Kaliumcyansalzen erzielt man noch viel allgemeiner, wenn man zur Auflösung des CyanKaliums freie oder zu Salzen verbundene Oxyde oder Chloride oder gar schon fertige Cyanide der resp. Elemente hinzusetzt. Waren die hinzugefügten Verbindungen unlöslich in Wasser, so verschwinden sie in der Auflösung des CyanKaliums, weil alle Cyansalze mit Kalium in Wasser auflöslich sind.

Die Zersetzung der KaliumCyansalze geht in Glühhitze vor sich, wodurch wohl immer zunächst das saure Cyanid zerstört wird. In Berührung mit freiem oder lockergebundenem Sauerstoff wird das ganze Cyan zerstört, das Kalium oxydirt und in der Regel auch das Element des sauern Cyanids. Ebenso wirken die übrigen Combustoren, besonders in höheren Tempera-

turen, zersetzend. An der Luft halten sich ziemlich alle Cyansalze. Durch die Verbrennungsproducte des Wasserstoffs werden die Kaliumcyansalze auf verschiedene Weise afficirt: Wasser wirkt selten ein, immer aber Wasserstoff- (Fluorid), -Chlorid, -Bromid, -Iodid, zunächst das CyanKalium zersetzend; Schwefelwasserstoff zersetzt nur die Salze mit den Elementen der Silbergruppe (Ag, Hg, Cu), des Platins, Palladiums, Goldes, und zwar werden hier die sauren Cyanide zuerst angegriffen. Sauerstoffsäuren wirken im Ganzen wie Chlorwasserstoff: das CyanKalium wird zunächst unter gleichzeitiger Zersetzung von Wasser zerstört, CyanWasserstoff entwickelt und das unlösliche saure Cyanid niedergeschlagen; bisweilen verbindet sich der CyanWasserstoff mit dem sauern Cyanide. Basen, wie die Alkalien zersetzen die Kaliumsalze nicht. Sauerstoffsalze von verschiedenen Elementen, selbst von einigen Alkalimetallen, führen eine Umwandlung des Kaliumcyansalzes herbei und zwar gewöhnlich in der Weise, dass das Element der Base des Sauerstoffsalzes an die Stelle des Kaliums tritt: es entsteht aus 2 Ka Cy + Fe Cy mit 2(CdO SO_3) durch Wechselwirkung im ersten Theile 2(KaO SO_3) und 2 Cd Cy + Fe Cy; aus Ka Cy + Ag Cy bildet sich mit $PbONO_5$ neben $KaONO_5$: Pb Cy + Ag Cy. Endlich werden viele Kaliumcyansalze durch Cyanide saurer Natur zersetzt; so wird 2 Ka Cy + Fe Cy durch die Cyanide von Silber, Kupfer, Quecksilber, Palladium, u. a. sehr rasch zerstört, und jedes Mal ein Kaliumcyansalz mit andrer Cyanosäure gebildet, so KaCy + Ag Cy, Ka Cy + Cu_2Cy u. s. w. Dass diese Umbildung in der Wärme leichter vor sich gehen werde, auch in den Auflösungen, braucht nicht als etwas Besonderes angemerkt zu werden.

Das *CyanNatrium* hat in Darstellung und Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem CyanKalium, so dass es überflüssig wäre, seine Beschreibung im Besondern hier anzuführen. Auch sämmtliche Zersetzungen sind die nämlichen, soweit man eben Versuche angestellt hat. Dass das chemische Verhalten dem des CyanKaliums in allen Stücken gleichen werde, konnte man nach dem Verhalten der übrigen NatriumVerbindungen wohl mit Wahrscheinlichkeit voraussetzen. Die beobachteten Verschiedenheiten der Natriumcyansalze von den gleichen Salzen des Kaliums müssen noch constatirt werden.

Ueber das *CyanLithium* haben wir keine Notiz.

Auch zur Darstellung von *Cyan-Baryum, -Strontium* und *-Calcium* werden sich nach den Erfahrungen über das CyanKalium leicht Mittel und Wege angeben lassen. Man hat vom CyanBaryum früher angegeben, es sei in Wasser leicht auflöslich, auch in kochendem rectificirtem Weingeist. Nach einer neueren Angabe soll es durch Glühn des Niederschlags, welchen gelbes Blutlaugensalz in Chlorbaryumauflösung erzeugt, = 2(2 Ka Cy + Fe Cy) + (2 Ba Cy + Fe Cy) und Auslaugen des Rückstandes mit heissem Wasser sich erhalten lassen: die erhaltene Flüssigkeit wird in verschlossenen Gefässen concentrirt; beim Erkalten scheide es sich als in Wasser schwerlöslich leicht ab. Es zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an. Der neusten Angabe über die Bildung des CyanBaryums ist in andrer Beziehung S. 1. schon Erwähnung gethan worden.

Aus dem Doppelsalze mit CyanStrontium (2KaCy + FeCy) + (2Sr + Cy FeCy) ist auch *Cyan-Strontium* dargestellt worden.

Dergleichen *Cyan-Calcium*, was in Würfeln krystallisiren soll. Nach älteren Angaben entweicht aus der Auflösung von Kalkhydrat in wässriger Blausäure beim Destilliren CyanWasserstoff.

Alle diese Cyanide haben in chemischer Beziehung die grösste Aehnlichkeit mit dem CyanKalium.

Cyanide der Erdelemente.

Ueber diese Cyanide ist nur sehr Weniges bekannt. Directe Verbindung der resp. Elemente ist auch hier nicht möglich. Man hat diese Cyanide durch Auflösung der Erden in CyanWasserstoff-Wasser darzustellen versucht: Auflösung hat man versucht und gesehn von *Magnesia*, *Beryllia*, *Yttria* und *Lanthan*; *Zirconia* und *Aluminia* lösten sich nicht auf. Die Auflösungen geben beim Abdampfen CyanWasserstoff aus, und die Rückstände lösen sich nicht wieder (vollständig) auf; am festesten scheinen Yttria und Lanthan, deren Auflösungen beim Abdampfen in gewöhnlicher Temperatur krystallinische, in Wasser und Weingeist lösliche Massen liefern. Ganz neuerlich hat man das Doppelsalz aus CyanEisenKalium und CyanEisenMagnesium so behandelt, wie die entsprechende Verbindung von Baryum (s. o.), und von dem hier erhaltenen CyanMagnesium angegeben, es sei dasselbe weniger zersetzbar als CyanCalcium.

Wie sich die hiernach als bestehend anzunehmenden Cyanide gegen andre Cyanide verhalten, wissen wir zur Zeit so gut wie gar nicht, und es sind fast nur die Eisencyanide, welche man mit jenen in chemische Verbindung gebracht hat.

Cyanide der Silbergruppe.

Die Elemente der Silbergruppe bilden fast nur Monocyanide, mit Ausnahme des Kupfers, welches auch ein Semicyanid giebt, und zwar viel leichter als das Monocyanid: hierin zeigt sich eine Aehnlichkeit im Verhalten des Kupfers zum Schwefel. Das vom Silber angenommene Semicyanid ist noch zweifelhaft. Auffällig ist der Umstand, dass ein Semicyanid vom Quecksilber bis jetzt nicht hat dargestellt werden können, da doch mit den übrigen Combustoren, soweit die Versuche reichen, aequivalente Verbindungen (Semicombusten) sich leicht erzeugen lassen. Demnach giebt es von der Silbergruppe folgende Cyanide:

	(Ag_2Cy)		Cu_2Cy		
PbCy	AgCy	HgCy	CuCy	ZcCy	CdCy.

Es lassen sich alle diese Cyanide nicht direct, durch Vereinigung der Elemente, darstellen. Wohl aber sind sie leicht zu erhalten, wenn man CyanWasserstoff mit den Oxyden, diese selbst in Verbindung mit manchen Sauerstoffsäuren, zusammenbringt; so wenn man CyanWasserstoff mit den essigsauren Salzen aller Oxyde obiger Elemente mengt (eine Ausnahme hat man beim Blei gesehen, wo auf diesem Wege bei Anwendung des basischen Salzes in Auflösung ein OxydCyanid entsteht); statt reiner essigsaurer Salze kann man auch Gemenge andrer, z. B. schwefelsaurer Salze (wie von Kupfer und Zink) mit essigsaurem Natron anwenden. Auch aus den salpetersauren

Salzen von Silber und Quecksilber erhält man die betreff. Cyanide, mit Quecksilbersemioxyd unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber; mit Kupfermonoxyd gewinnt man unter Ausscheidung von Cyan eine Verbindung von Semi- und Mono-Cyanid, reines Semicyanid unter gleichzeitiger Anwendung sauerstoffanziehender Körper, wie EisenMonoxydsulphat, Schwefelbioxyd. Das Silbersemicyanid ist bis jetzt allein durch hinreichende Erhitzung des Monocyanides darzustellen gewesen. — Statt des CyanWasserstoffs ist auch das CyanKalium, oder der mit Kalk versetzte CyanWasserstoff angewandt worden, und unter diesen Verhältnissen kann man aus den salpetersauren Salzen auch der andern Elemente, als von Quecksilber und Silber, die resp. Cyanide erhalten, sowie auch aus den schwefelsauren Salzen aller Elemente dieser Gruppe. Auf verschiedene Weise verhält sich CyanKalium mit schwefelsaurem Kupferoxyd, je nachdem die Auflösung des ersteren zu der des letzteren gesetzt wird, oder umgekehrt. Im ersten Falle bildet sich unter Entwicklung von Cyan Kupfersemicyanid, während im letztern nach der Angabe von H. Buignet Kupfermonocyanid entsteht: anfangs verschwindet der gelbgrüne Niederschlag, indem eine lösliche Verbindung des Monocyanids mit CyanKalium erzeugt wird. Bei Anwendung von CyanKalium, oder überhaupt aller Cyanide der Alkalimetalle, hat man ein Uebermaass zu vermeiden, weil die gebildeten Cyanide, mit Ausnahme des vom Blei, im Uebermaasse auflöslich sind. Das CyanQuecksilber lässt sich aus beiden Blutlaugensalzen im reinen Zustande gewinnen, und zwar mit Vortheil bei Anwendung des schwefelsauren Quecksilbermonoxyds; in Verbindung mit CyanKalium entsteht es aus dem reinen und dem in verschiedenen Cyansalzen enthaltenen CyanKalium bei Digestion der Auflösungen mit Quecksilber-Oxyd, -Chlorid, -Bromid, -Iodid. In gleicher Weise verhalten sich dieselben Verbrennungsproducte des Silbers, sogar das Silber-Sulphid, -Selenid und -Tellurid erzeugt mit den EisenBlutlaugensalzen, unter Bildung von Schwefel-, Selen-, Tellur-Eisen, CyanSilber. Von den Monocombusten des Kupfers reagiren blos Oxyd, Chlorid, Bromid, Iodid auf CyanKalium, auch wenn es mit den Eisencyaniden in Verbindung sich befindet, das Monosulphid ist ohne Wirkung; dahingegen die Semicombusten des Kupfers sämmtlich sowohl freies als gebundenes CyanKalium kräftig zersetzen und KupferSemicyanid geben. Auch die Oxyde, Chloride, Bromide und Iodide von Zink und Cadmium geben mit freiem und gebundenem CyanKalium die resp. Cyanide, sehr träg das Cadmiumoxyd. Wie CyanKalium wirkt, so werden wohl alle Alkalimetall-Cyanide sowohl in freiem wie in gebundenem Zustande wirken. Auch mögen wohl noch andre Cyanide die der Silbergruppe entstehen lassen. Cyanblau giebt mit Quecksilbermonoxyd Quecksilbercyanid: man bemerkt hierbei in der Regel Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Ebenso verhält sich das Silberoxyd. Cyansilber bildet sich leicht bei Digestion von Zinkcyanid, Cadmiumcyanid und Kupfersemicyanid mit salpetersaurem und schwefelsaurem Silber; bei Fällung von CyanZink-, CyanCadmium-, CyanKupferkalium mit überschüssigem salpetersaurem Silber enthält der Niederschlag kein Zink oder Cadmium.

Die Zersetzungen der Cyanide der Silbergruppe sind nicht gleichmässig untersucht, und es fehlen noch manche Notizen. Am allerleichtesten zersetzt sich das Monocyanid des Kupfers, was schon bei gewöhnlicher Tempe-

ratur Cyan als Gas verliert; die hier zunächst entstehende Verbindung beider Cyanide ($Cu_2Cy + CuCy$) giebt schon bei 100°, selbst unter Wasser, alles Cyan ab, was mehr als zum Bestehen von Semicyanid vorhanden ist. Dieses Semicyanid schmilzt bei stärkerem Erhitzen unter Entwicklung von wenig Wasser und etwas Gas zu einer braunen Flüssigkeit; der Verlust hierbei beträgt etwa 1%. Bei noch stärkerer Erhitzung, im Windofen, zeigt sich ein Beschlag und eine Färbung von Kupfer-Monoxyd und -Semioxyd nebst etwas metallischem Kupfer; am Boden des Tiegels ein poröser, schwarzgrauer Körper, worin mit der Loupe kleine kupferrothe Parthien zu sehen sind; die Analyse hat noch kein ganz befriedigendes Resultat ergeben. — Vollständig getrocknetes Silbermonocyanid verliert in verschlossenen Gefässen hinreichend stark erhitzt unter einer sehr lebhaften Bewegung und Aufglühen nicht ganz genau die Hälfte vom Gewicht des Cyans; das entweichende Gas ist ein nicht gleichbleibendes Gemeng von Cyan und Stickstoff; den fast silberweissen Rückstand hat man für *Semicyanid* angesprochen, hat ihn auch *Paracyansilber* genannt; es ist auch entweder darin oder in dem noch stärker erhitzten Producte Mellonsilber angenommen worden, was jedoch keineswegs bestätigt werden konnte. Bei stärkerem Glühen giebt dieser Körper wieder ein Gemeng von Stickstoff- und Cyan-Gas aus und der Rest ist ein Gemeng von Silber mit unbestimmten Mengen von Kohle: nach Einigen soll bei Behandlung mit Salpetersäure ein Netzwerk von Kohle zurückbleiben, nach Andern nur eine sehr kleine Menge von Kohle. Man übersieht leicht, dass in diesen Angaben noch mancherlei Ungewissheiten vorkommen. In Berührung mit der Luft erhitzt giebt das CyanSilber zwar auch anfangs Cyan ab, aber zu gleicher Zeit tritt eine Verbrennung des letztern ein, und es bleibt endlich reines Silber zurück. (Abweichende Angaben von Thaulow haben sich nicht bestätigt.) — Quecksilbercyanid zerfällt in vollkommen trocknem Zustande erhitzt in Cyan und Quecksilber; gewöhnlich bleibt eine braune Materie (s. g. Paracyan), die um so mehr beträgt, je höher die zur Zersetzung angewandte Temperatur war; bei Gegenwart von Feuchtigkeit erhält man Ammoniak, Kohlensäure, CyanWasserstoff, nebst Quecksilber. Auch das Zinkcyanid soll beim Erhitzen Cyan abgeben, und zwar so lange es noch Wasser enthalte, welche Angabe mit andern Erfahrungen nicht im Einklange steht; der Rückstand soll aus Kohle, Zink und CyanZink bestehen. Vom CyanBlei ist angegeben, es hinterlasse beim Glühn in verschlossenen Gefässen ein Gemeng von Blei und Kohle, was man auch für eine chemische Verbindung angesehn hat; der Stickstoff entweiche als Gas. Ueber das CyanCadmium weiss man blos, dass es sich bis 200° unverändert erhalte und über diese Temperatur an der Luft erhitzt braunes Oxyd liefere. Bei gleicher Erhitzung (an der Luft) bleiben auch beim Blei, Kupfer und Zink die resp. Oxyde zurück. Kaum braucht es eines Wortes, dass alle hier aufgeführten Cyanide mit Kupferoxyd oder chromsaurem Blei gemengt beim Erhitzen Kohlensäure und Stickgas geben.

Die Einwirkung des Chlors ist blos bei den Cyaniden von Blei, Silber und Quecksilber untersucht; auffallend ist, dass eine Zersetzung der letztern unter den gewöhnlichen Umständen nur dann Statt findet, wenn etwas Wasser zugegen ist: bei den beiden ersten wird anfangs reines Cyan ausgeschieden, was sich nur dann mit Chlor verbindet, wenn die beiden anfänglichen Cya-

nide, soweit sie vom Chlor getroffen werden, vollständig in Chloride umgewandelt sind. Trocknes CyanQuecksilber wird durch Chlor im Dunkeln nicht zersetzt, wohl aber im starken Sonnenlichte, wo gleich anfangs ChlorCyan mit gebildet zu werden scheint; feuchtes CyanQuecksilber zersetzt sich schon im Dunkeln zu ChlorQuecksilber und Chlorcyan, im starken Sonnenlichte entsteht aber auch Salmiak und ein gelbes Oel, was Cyan und Chlor enthält, und was sich am meisten bildet, wenn das CyanQuecksilber in wässriger Lösung der Einwirkung des Chlors unterworfen wird.

Brom und Iod hat man blos auf CyanQuecksilber einwirken lassen, und die Wirkungen sind völlig analog denen des Chlors, nur dem Anscheine nach stärker, was auffallen müsste; Iod erzeugt schon in der Kälte beim Zusammenreiben IodQuecksilber und IodCyan.

Schwefel ist blos auf die Cyanide von Silber und Quecksilber versucht worden. Das erstere wird wie CyanKalium verändert: beide Elemente werden durch Schwefel verbrannt, es entsteht also SchwefelCyanSilber (AgSCyS). Auf das CyanQuecksilber ist die Wirkung etwas zusammengesetzter: zuerst wird etwas Cyan als Gas ausgeschieden; ein andrer Theil des Cyans wird in die Elemente zerlegt, der Kohlenstoff durch den Schwefel verbrannt (zu CS_2) und der Stickstoff als Gas ausgetrieben; ein dritter Theil von Cyan endlich wird geschwefelt und das SchwefelCyan vereinigt sich mit dem zu gleicher Zeit entstandenen Quecksilbersemisulphid; bei stärkerem Erhitzen zerfällt dieses SchwefelcyanQuecksilber, Hg_2SCyS, in Quecksilbermonosulphid und Cyan.

Eisen zersetzt für sich allein das CyanQuecksilber sehr langsam, rascher unter Zuthat von Schwefelsäure, unter Bildung von CyanWasserstoff (das hier entstehende Eisenmonocyanid bläut sich an der Luft); CyanSilber bleibt damit lange unverändert, doch überzieht sich das Eisen, soweit es im Wasser steckt, mit einer gelblich braunen Haut. Zink wirkt ebenfalls reducirend, auf CyanQuecksilber wie auf ChlorQuecksilber, auf CyanSilber ziemlich rasch, und vollständig.

Die Verbrennungsproducte des Wasserstoffs wirken mit Ausnahme des Wassers sämmtlich, soweit sie untersucht sind, zersetzend auf alle Cyanide der Silbergruppe, wobei CyanWasserstoff entsteht neben den übers Kreuz bildbaren Verbrennungsproducten der Radicale der vorigen Cyanide, also z. B. AgCy und HS geben AgS und HCy; Cu_2 Cy und HCl geben Cu_2 Cl und HCy. Doch muss man bemerken, dass einige dieser Cyanide, wenn sie in weiteren Verbindungen gegeben sind, durch SchwefelWasserstoff nicht so leicht wie im einfachen Zustande zersetzt werden; so z. B. Kupfersemicyanid in Verbindung mit CyanKalium. — Es ist behauptet worden, CyanZink zersetze sich bei längerem Aufbewahren, backe zusammen, und rieche stark nach Ammoniak, was kaum glaublich erschien, und was der Versuch auch wirklich nicht bestätigt hat. Ueberschüssiger ChlorWasserstoff giebt mit Quecksilbercyanid Ammoniak und Ameisensäure, was sich am Ende nach den oben gemachten Angaben über die Zersetzung des CyanWasserstoffs wohl von selbst versteht, das hier nebenbei vorhandene Quecksilberchlorid kann die Verändrung des CyanWasserstoffs nicht authalten oder abändern. Wendet man ChlorWasserstoff mit Ammoniak verbunden an, so bildet sich aus CyanQuecksilber neben ChlorQuecksilber CyanWasserstoffAmmoniak;

wahrscheinlich findet mit den übrigen Cyaniden die analoge Wirkung Statt. — Sogenannte Zinnsolution (SCl + HCl in wässriger Lösung!) entwickelt mit CyanQuecksilber ebenfalls CyanWasserstoff; hier fällt aber Zinnbioxyd und metallisches Quecksilber nieder. Die Chloride der Alkalimetalle, wahrscheinlich auch alle entsprechenden Bromide und Iodide (die von Kalium sind blos angewandt!) wirken auf Cyansilber in der Kälte nicht ein, wohl aber beim Kochen, wo das Cyan an die Stelle des Chlors tritt, während die Chloride der Alkalimetalle entstehen. IodKalium giebt mit CyanQuecksilber sogleich IodQuecksilber; wahrscheinlich verhalten sich die übrigen Iodide der Alkalimetalle ganz gleich, und man kann mit einiger Gewissheit die analoge Wirkung der Bromide und Chloride der nämlichen Elemente auf das CyanQuecksilber voraussehen. — Quecksilberchlorid und Silbercyanid zersetzen sich übers Kreuz. — Die Sulphide der Alkalimetalle wirken wie deren Chloride auf das Silbercyanid, und in analoger Weise auch auf alle übrige hierher gehörige Cyanide. Pentasulphid von Kalium liefert mit Quecksilbercyanid SchwefelQuecksilber und SchwefelCyanKalium (KaS CyS), ebenso mit den übrigen hierher gehörigen Cyaniden; die Pentasulphide der übrigen Alkalimetalle werden sich in ähnlicher Weise verhalten: die von Barium und Calcium sind mit Cyansilber geprüft worden, und lieferten das bezeichnete Ergebniss, auch mit Kupfersemicyanid.

Sauerstoffverbindungen wirken verschieden auf die Cyanide besonders von Silber und Quecksilber ein. *Säuren* geben oft CyanWasserstoff aus, oft aber, besonders wenn sie concentrirt sind, nur Zersetzungsproducte des Cyans mit dem Wasser. Eine solche Wirkung wird man von der Salpetersäure am bestimmtesten voraussehen können. — *Basen,* wie die Alkalien, sowohl die ätzenden als auch die kohlensauren, verursachen gar keine Verändrung nach den bisherigen Beobachtungen. Diess gilt jedoch blos vom Quecksilbercyanid. Denn Silbercyanid wird zwar in der Kälte und bei mässiger Wärme durch Kali und die übrigen Alkalien nicht verändert; beim Kochen aber wird Silberoxyd gebildet, jedoch nicht alles Silbercyanid darein verwandelt; es geht die Hälfte des Silbercyanids in Auflösung und dieses verändert sich durch Aetzkali auch bei langem Kochen nicht, ebenso wenig wie durch die Chloride, Bromide und Iodide aller Alkalien dann ein Umtausch der Bestandtheile möglich ist. Wie die ätzenden Alkalien, so wirken auch die kohlensauren, nur etwas langsamer auf das Silbercyanid. Die Cyanide des Kupfers geben mit allen sechs Alkalien Kupferoxyd (Mono- oder SemiOxyd), es bleibt aber auch hier Kupfercyanid unverändert, und zwar Semicyanid, was, wenn es nicht gegeben ist, aus dem Monocyanid unter Ausgabe von Cyan sich bildet; dieses Semicyanid geht in Auflösung. In gleicher Art wie das Silbercyanid verändern sich die Cyanide von Zink und Cadmium bei Einwirkung der Alkalien. Magnesia wirkt auch bei anhaltendem Kochen mit Wasser nicht auf das CyanSilber.

Sauerstoffsalze zersetzen manche Cyanide dieser Gruppe ziemlich leicht, so die salpetersauren Salze von Silber und Quecksilber die Cyanide von Kupfer, Zink, Cadmium, salpetersaures Silber auch das Quecksilbercyanid.

Alle Cyanide der Silbergruppe sind mit Ausnahme des Silbersemicyanids *weisse* Körper, in der Regel weisse *Pulver;* das auf gewöhnliche Weise durch Präcipitation dargestellte weisse Kupfersemicyanid ist früher

oft genug für Hydrat gehalten worden; denn bei stärkerem Erhitzen wird es unter Schmelzen und Abgabe von etwas Wasser hellbraunroth und bildet eine aufgeblähte Masse; der Wassergehalt ist jedoch neuerlich ganz geleugnet worden; der Glühverlust beträgt allerdings nur wenig und ist nicht constant. Cyansilber verändert sich im Lichte nur wenig und langsam, sei es trocken oder liege es noch unter einer Flüssigkeit.

Das Quecksilbercyanid ist leicht aus wässriger oder weingeistiger Auflösung in grossen Krystallen, quadratischen Säulen, welche bald durchsichtig, bald trüb zum Vorschein kommen, zu erhalten. Aus einer kochendheiss gesättigten Auflösung von Kupfersemicyanid in CyanKalium oder CyanNatrium schiesst das CyanKupfer in kleineren oder grösseren Krystallen an, einmal selbst von 1 Centimeter Länge; sie haben die Form des Gypsspathes, und bilden auch Zwillingskrystalle. Auch das mit CyanWasserstoff dargestellte CyanCadmium soll aus der Auflösung beim Abdampfen in Krystallen erscheinen.

Fast alle Cyanide der Silbergruppe sind in Wasser und Weingeist unlöslich: Abweichungen beobachtet man in folgenden Punkten. Das mit CyanWasserstoff dargestellte Bleicyanid ist in Wasser etwas auflöslich, besonders in der Siedhitze; doch scheint hier Zersetzung vor sich zu gehen; denn man erhält beim Abdampfen einen blassrothen Rückstand. In gleicher Weise dargestelltes CyanCadmium ist gleichfalls in Wasser auflöslich, während aus einer CadmiumsalzAuflösung durch CyanKalium noch bei grosser Verdünnung ein Niederschlag erfolgt (der freilich anfangs wenigstens nichts als kohlensaures Cadmiumoxyd ist), woraus man auf Unlöslichkeit des erzeugten Cyanids schliesst. Quecksilbercyanid löst sich ziemlich leicht in Wasser und verdünntem Weingeist auf, nicht aber ist es in wasserfreiem Weingeiste auflöslich.

Nur vom Kupfersemicyanid weiss man, dass es sich in Salzsäure, und zwar mit gelber Farbe, auflöse, aus welcher Lösung es durch Wasser und durch Alkalien wieder ausgefällt wird; verdünnte Schwefelsäure löst das Cyanid nicht auf, Salpetersäure zersetzt dasselbe. Cyansilber löst sich in Salpetersäure und concentrirter Lösung von Silbernitrat auf, besonders in der Siedhitze, und wird durch Verdünnung und Abkühlung wohl vollständig wieder niedergeschlagen. In CyanWasserstoffWasser ist Cyansilber nicht unbeträchtlich auflöslich.

In erhöhter Temperatur verändern die Cyanide der Silbergruppe ihr Ansehn und ihre Aggregationsform nicht, wenn nicht eine chemische Verändrung eintritt; über die Verändrung des weissen Kupfersemicyanids beim Erhitzen ist oben schon gesprochen worden.

Von den anders als weiss gefärbten Cyaniden dieser Gruppe ist das zweifelhafte Semicyanid des Silbers zu erwähnen, was beim Erhitzen des Monocyanids als Rückstand bleibt und sehr oft *Paracyansilber* genannt wird. Es bildet eine matte, schwammige Masse von fast silberweisser Farbe, andre Mal, vielleicht bei nicht vollständigem Abschluss der atmosphärischen Luft, oder bei zu starker Erhitzung hat es eine mehr oder minder tiefgraue Färbung. — Das Kupfermonocyanid, wie es durch Zersetzung des kohlensauren oder essigsauren Kupfermonoxyds durch CyanWasserstoff in der Kälte, auch durch Fällung von CyanKalium durch schwefelsaures Kupferoxyd entsteht,

ist ein braungelber Körper von sehr unbeständiger Natur, der bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald in eine Verbindung beider Cyanide übergeht, in höherer Temperatur in Semicyanid, in beiden Fällen unter Abgabe von Cyangas. Die Verbindung beider Kupfercyanide ($Cu_2Cy + CuCy + 5HO$) bildet zeissiggrüne, durchsichtige, starkglänzende Säulen, gewöhnlich undurchsichtige Krystalle, so dass das Product manchmal ein grobkörniges krystallinisches Pulver genannt werden kann.

Das chemische Verhalten der Cyanide der Silbergruppe ist vorherrschend das von Säuren: sie sind mit den Cyaniden der Alkalimetalle und andern CyanBasen nach bestimmten Proportionen verbindbar, mit Ausnahme des CyanBleis, was Verbindbarkeit in diesem Sinne nicht zeigt, ferner des Kupfermonocyanids, was durch Einwirkung der Cyan-Alkalimetalle sogleich in Semicyanid zurückgeht, und endlich des vermeintlichen Silbersemicyanids, über dessen Verhalten gegen ein Cyanid der Alkaligruppe man Nichts weiss. Die Monocyanide von Blei und Kupfer sind also *nicht* saurer Natur, und haben im Gegentheil nur basische Charakter, da keine einzige Verbindung beider sich dargeboten hat, in welcher diese Cyanide als Säuren angenommen werden müssen; in diesen Verbindungen hat das Kupfermonocyanid ganz besondre Festigkeit, obgleich noch eine Menge Beobachtungen über dieses Verhalten fehlen. Die übrigen Cyanide kommen trotz ihres vorherrschend sauren Charakters dennoch auch in manchen Verbindungen vor, in denen sie als Basen zu betrachten sind, so mit dem Goldtricyanid, Platinbicyanid, allen Sesquicyaniden und einigen Monocyaniden, wie mit dem vom Eisen. Doch sind die Verbindungen der Monocyanide von Silber und von Quecksilber gerade mit beiden Cyaniden des Eisens, ganz besonders mit dessen Monocyanid verhältnissmässig sehr schwach. Es giebt aber auch Verbindungen, in denen man nicht entscheiden kann, welche Rolle das eine oder das andre Cyanid spiele. Ueber das Verhalten dieser Cyanide gegen andre Verbrennungsproducte (Oxyde, Chloride u. s. w.) und gegen Sauerstoffsalze ist vollends Nichts zu entscheiden, desgleichen gegen Ammoniak.

Verbindungen dieser Cyanide mit Verbrennungsproducten des eigenen verbrennlichen Elementes kennt man beim Blei und beim Quecksilber, bestehen vielleicht auch beim Zink und Cadmium; Ammoniakverbindungen sind beim Kupfer und Silber beobachtet worden. Verbindungen mit Sauerstoffsalzen beim Silber und Quecksilber. Von letztern hat man neuerlich eine andre Ansicht aufgestellt.

Ein OxydCyanid von *Blei* entsteht durch Vermischung von CyanWasserstoff mit einer wässrigen oder weingeistigen Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak oder Kali; ohne diesen Zusatz entsteht kein Niederschlag. CyanWasserstoffAmmoniak bewirkt in einer Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd nur einen geringen Niederschlag. Die Verbindung ist gelblich weiss, nach Erlenmeyer nach der Formel $PbCy + 2PbO$ zusammengesetzt, und zieht leicht aus der Luft Kohlensäure an. Die früheren Analysen von Kugler, nach welchen die Formel $PbCy + PbOHO$ willkührlich angenommen wurde, vielmehr die Formel $PbCy + 3PbO + HO$ aufzustellen war, werden als unrichtig verworfen.

*Quecksilber*cyanid verbindet sich mit mehren andern Verbrennungsproducten des eigenen Elements.

Ein *OxydCyanid*, aus gleichen Aequiv. der Elemente bestehend, also HgCy + HgO, bildet weisse, büschelförmig vereinigte vierseitige Nadeln, die sehr wenig sich in kaltem, leicht in heissem Wasser auflösen, auch etwas in wässrigem Weingeist; die wässrige Auflösung reagirt alkalisch. Beim Erhitzen wird durch den Sauerstoff ein Theil des Cyans verbrannt, und daher ausser dem unverbrannten Theile des Cyans auch Kohlensäure und Stickstoff entwickelt; ein Theil des gasförmigen Cyans muss aber durch noch freien Sauerstoff zur Verbrennung kommen; denn es entsteht eine ziemlich starke Verpuffung; durch Stoss oder Schlag kann das OxydCyanid nicht zur Verpuffung gebracht werden. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit sieht man beide Oxyde des Kohlenstoffs, Ammoniak, CyanWasserstoff, einen ölartigen Körper von unbekannter Zusammensetzung und s. g. Paracyan neben Quecksilber zum Vorschein kommen. Auch beim Kochen mit blossem Wasser wird die Verbindung verändert, sie wird gelb gefärbt, und es scheidet sich Quecksilber aus. Die Säuren ziehen zunächst immer das Oxyd an, und die entstandenen Salze gehen dann ihren Weg: das salpetersaure tritt mit dem noch unveränderten Cyanid in Verbindung, das schwefelsaure wird durch Wasser in das gelbe basische Salz umgewandelt. Viel ChlorWasserstoff treibt CyanWasserstoff aus, wenig giebt eine Verbindung von Chlorid und Cyanid. Aetzammoniak erzeugt in der wässrigen Auflösung in der Kälte einen weissen, dicken, in der Siedhitze einen gelben Niederschlag, beide wie es scheint nicht untersucht; mit Salmiak soll sich weisser Präcipität bilden; mit den Chloriden von Kalium und Natrium entstehen Verbindungen dieser Chloride mit CyanQuecksilber; was ausserdem sich erzeugt, ist unbekannt. — Früher hat der Verf. eine Verbindung von Oxyd und Cyanid angegeben, welche nach der Formel 3HgCy + HgO zusammengesetzt sein konnte; sie verhielt sich der eben beschriebenen sehr ähnlich.

ChloridCyanid, aus gleichen Aequiv. der Elemente bestehend, also HgCy + HgCl, krystallisirt in durchscheinenden vierseitigen Pyramiden oder quadratischen Prismen mit flacher Zuspitzung, welche als luftbeständig angegeben sind, nach andern Beobachtungen jedoch an der Luft weiss und undurchsichtig werden; ihre wässrige Lösung erfährt durch kohlensaures Kali eine Fällung; der gelbe Niederschlag enthält Cyan; dass derselbe keine Kohlensäure enthalte, braucht kaum erwähnt zu werden. Salpetersaures Silber schlägt aus der wässrigen Auflösung blos ChlorSilber, aber kein CyanSilber nieder.

BromidCyanid ist dem vorigen in Allem völlig gleich.

IodQuecksilber wird von einer CyanQuecksilberlösung in grosser Menge beim Kochen aufgelöst; die Flüssigkeit färbt sich gelblich und setzt beim Erkalten gelbliche Krystalle ab. Das ungelöste IodQuecksilber hat nach langem Kochen die Scharlachfarbe verloren und sieht zinnoberroth aus; es verschwindet auch bei grossem Ueberschusse von CyanQuecksilber nicht vollständig.

Von den *Ammoniak*verbindungen dieser Gruppe lässt sich die mit *Silber* direct erhalten, d. h. durch Auflösung von CyanSilber in heissem Ammoniak, natürlich auch bei Zersetzung von Silbernitrat mit CyanWasserstoffAmmoniak bei Ueberschuss von Ammoniak; beim Erkalten der heissen Flüssigkeiten erscheinen grosse glänzende Tafeln, welche schon beim Abfliessen der

Mutterlauge Ammoniak abgeben und dabei milchweiss werden; man wird also zu den Analysen der auch bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Krystalle nicht viel Zutrauen fassen können.

Die *Kupfer*verbindung hat man durch Vermischung einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit KupfersemicyanidCyanWasserstoffAmmoniak ($H_3NHCy + Cu_2Cy$) dargestellt: der gelbe, unter Entwicklung von Cyan leicht sich grünfärbende Niederschlag entwickelt mit Alkalien Ammoniak, und wird durch Säuren in unbekannter Weise zersetzt; er soll nach Monthiers nach der wenig wahrscheinlichen Formel $H_3NHO + CuCy + 2Cu_2Cy$ zusammengesetzt sein. Bestimmtere Erfahrungen haben wir hierüber von Dufau erhalten. Derselbe hat *drei* Verbindungen des Kupfersemi-Monocyanids ($Cu_2Cy + CuCy$) mit Ammoniak erhalten, mit 1, 2, 3 Aequ. desselben. Die *erste* entsteht, wenn ein Kupferoxydsalz mit CyanWasserstoffAmmoniak gefällt wird; dem bläulichgrünen Niederschlage kommt die Formel $Cu_2Cy + CuCy + H_3N + HO$ zu; der Körper ist nicht krystallinisch; er giebt bei 100° Ammoniak und Wasser ab und in wenig höherer Temperatur bleibt reines Kupfersemicyanid zurück; er ist wenig in kaltem Wasser löslich, beim Kochen damit wird unter Ausscheidung von Ammoniak und Kupfersemicyanid die in Auflösung gehende Verbindung des letztern mit CyanWasserstoffAmmoniak gebildet. — Die *zweite* Verbindung entsteht beim Auflösen der ersten in Ammoniak, aus welcher Flüssigkeit der Körper, nach der Formel $Cu_2Cy + CuCy + 2H_3N$ zusammengesetzt, bei freiwilliger Verdampfung in schon grünen Nadeln auskrystallisirt. Der nämliche Körper bildet sich auch, wenn man die Auflösung von Kupfersemicyanid in Aetzammoniak bei Luftzutritt verdampfen lässt; auch wenn man CyanWasserstoffGas zu Ammoniak leitet, worin man Kupferoxyd suspendirt erhält. — Die *dritte* Verbindung ist die lockerste, sie entsteht, wenn man die ammoniakalische Lösung der vorigen Verbindung mit Ammoniakgas sättigt, sie krystallisirt beim Abkühlen in blauen Nadeln oder krystallinischen Blättchen, welche bald an der Luft grün werden. Sie ist $= Cu_2Cy + CuCy + 3HN$. — Später hat Hilkenkamp über die mittelste Verbindung abweichende Angaben gemacht. Er stellt die Verbindung so dar, dass er zur Auflösung der Verbindung von CyanWasserstoffAmmoniak mit Kupfersemicyanid unter fortwährendem Erhitzen allmählig KupferoxydAmmoniak zusetzte, bis die dunkelblaue Farbe nicht mehr verschwand; als nach einiger Zeit flimmernde Krystallblättchen erschienen, ward filtrirt: beim Erkalten erschienen grüne rechtwinklige Blättchen von ausgezeichnetem Glanze, welche über Chlorcalcium getrocknet nach der Formel $Cu_2Cy + CuCy + 2H_3N + 2HO$ zusammengesetzt waren. Sie waren in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Wasser wird ein brauner Körper gebildet. Verdünnte Säuren scheiden anfangs Kupfersemicyanid aus, was sich später auf seine Weise weiter verändert. Aetzendes oder kohlensaures Kali oder Natron färben die Krystalle schon in der Kälte blau. In nicht zu verdünntem ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak lösen sich dieselben mit blauer Farbe auf und die Lösung giebt nach längerem Kochen glänzende, blaue Blättchen, welche dieselbe Verbindung sind, nur ohne Wasser, also $= C_2Cy + CuCy + 2H_3N$.

Welchen chemischen Charakter die Cyanide der Silbergruppe besitzen, lässt sich, wie gesagt, den eben angeführten Verbindungen derselben nicht

entnehmen; dass dieselben aber sämmtlich saurer Natur sind, ergiebt sich unzweifelhaft aus dem Verhalten derselben in den nun aufzuführenden Verbindungen: *den Verbindungen mit den Cyaniden der vorigen Abschnitte, namentlich mit den AlkalimetallCyaniden.*

Silbercyanid kann mit *Cyan Wasserstoff* in Verbindung treten: der Körper ward bisher durch Zersetzung des CyanSilberBaryums in wässriger Auflösung mit der passenden Menge Schwefelsäure dargestellt (aus $BaCy + AgCy$ und $HO SO_3$ könnte $HCy + AgCy$ neben $BaO SO_3$ entstehen). Die Verbindung, *Silberblausäure* genannt, wird als ein fester, gelblicher Körper beschrieben, und für ziemlich haltbar ausgegeben, ob sie gleich nach CyanWasserstoff riecht. Sie wirkt sehr kräftig auf die ätzenden Alkalien, schwieriger auf deren kohlensaure Salze. Eine Analyse scheint davon nicht vorgenommen worden zu sein. Der nämliche oder ein ähnlicher Körper entsteht auch direct, indem Silbercyanid leicht und in ziemlicher Menge in CyanWasserstoff Wasser sich auflöst; beim Abdampfen der Flüssigkeit bleibt ein Rückstand, in welchem sich prismatische Krystalle deutlich erkennen lassen. Durch die Bildung der gleichen Verbindung ist wohl auch zu erklären, dass wenn man zu verdünnter Salzsäure oder zu gewöhnlichem SchwefelWasserstoff Wasser überschüssiges CyanSilber hinzuträgt, eine Flüssigkeit entsteht, welche Silber enthält.

CyanSilberKalium, KCy AgCy, kann aus der wässrigen Auflösung in regelmässigen Octaëdern, welche verschieden zusammengehäuft sind, aber auch in sechsseitigen Tafeln oder durchsichtigen kleinen rhombischen Säulen krystallisiren (nach Baup niemals in Rhomboëdern); jene sind wasserfrei, letztere nach Baup desgleichen. Bei raschem Abdampfen erscheinen farrenkrautartige Aggregationen. Das Salz ist luftbeständig, geruchlos und besitzt einen erst süssen, hinterher unangenehm metallischen oder anhaltend bittern Geschmack. Die Krystalle lösen sich in etwa dem gleichen Gewichte heissen Wassers, in acht Theilen kalten Wassers, nach Baup in 4,7 Wasser bei 15°, in 4 Theilen bei 20°, in Weingeist von 85% zu $\frac{1}{25}$ bei 20°, leichter in der Siedhitze. Im Lichte schwärzen sie sich nicht, wohl aber wenn sie auf Papier liegen, nicht nach Baup. Durch einen elektrischen Strom kann Silber ausgeschieden werden. SchwefelWasserstoff und auflösliche Sulphide schlagen das Silber nieder. Chlorwasserstoff soll anfangs CyanSilber niederschlagen, und dieses erst zersetzen, wenn alles CyanKalium durch ChlorWasserstoff zersetzt worden ist. In ganz gleicher Weise wirken Flüssigkeiten, in denen Antimontrioxyd, Eisensesquioxyd, Mon- oder Bi-Oxyd von Zinn entweder anzunehmen oder wirklich vorhanden sind, mit dem Unterschiede, dass die genannten Oxyde mit dem Silbercyanide gemengt anfangs niederfallen. Ohne alle Wirkung sind aber die Chloride der Alkalimetalle, des Bleis, die Monchloride von Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Salmiak. In gleicher Weise verhalten sich die entsprechenden Bromide, auch das IodKalium. Von SauerstoffVerbindungen wirken die Säuren zunächst auf das CyanKalium zersetzend, als wäre dasselbe rein; gegen die Kohlensäure ist es jedoch durch das CyanSilber geschützt. SauerstoffBasen, ätzende und kohlensaure Alkalien, veranlassen keine Verändrung.

CyanSilberNatrium, NaCy AgCy, krystallisirt nicht so leicht wie das Kaliumsalz in wachsglänzenden Schuppen, welche kein Wasser ent-

halten, löst sich in 5 Th. Wasser bei 20° und in 24 Th. Weingeist von 85% leichter in der Wärme.

Nach Baup giebt es auch ein Salz, was *Kalium* und *Natrium* enthält: das beobachtete war = 3 (KaCy + AgCy) + (NaCy + AgCy). Es war schon von Glassford und Napier gesehen worden, die aber das Natrium nicht gefunden hatten. Es krystallisirt wasserfrei in Rhomboëdern, löst sich bei 15° in 4,4 Wasser auf und bei 17° in 22 Th. Weingeist von 85%.

CyanSilberLithium, LiCy AgCy, krystallisirt äusserst schwer in glänzenden Schüppchen, die lange in der dick-syrupösen Flüssigkeit vertheilt bleiben.

CyanSilberBaryum, BaCy AgCy, krystallisirt in erbsengrossen kuglichen Aggregaten von blätterartigen Krystallen;

CyanSilberStrontium, SrCy AgCy ebenso.

CyanSilberCalcium, CaCy AgCy, krystallisirt in wasserhaltigen, denen des ChlorBaryums ähnlichen Tafeln, zerfliesst an der Luft und zersetzt sich dabei, CyanWasserstoff ausstossend. ChlorWasserstoff erzeugt sogleich einen weissen Niederschlag von ChlorSilber.

Die letzten drei Salze werden durch kohlensaures und oxalsaures Kali, Natron und Ammoniak von Seiten der CyanBasen zersetzt.

CyanSilberMagnesium, MgCy + AgCy, krystallisirt schwierig aus dünnsyrupöser Auflösung in federartigen Krystallaggregaten; auch finden sich einzelne Spiesschen; in den Aggregaten sieht man hier und da tafelförmige Krystalle mit 6seitiger Umgränzung. Sie lösen sich in kaltem Wasser nicht auf, auch nicht in kochendem, selbst bei langem Kochen; sie werden dabei weiss, undurchsichtig; die entstandene Flüssigkeit giebt mit Essigsäure sogleich weisse, käsige Flocken und der unlösliche Theil verschwindet augenblicklich.

Als Niederschläge hat man folgende CyanSilberSalze erhalten, ohne sie analysirt zu haben. Die Auflösung des CyanSilberKaliums liefert

mit essigsaurem *Bleioxyd* einen weissen Niederschlag;

mit *Kupferoxyd*salzen einen blauweissen Niederschlag, den Säuren zersetzen: das Kupfer wird aufgelöst, Cyansilber zurückgelassen;

mit *Quecksilber*monochlorid einen weissen N.;

mit *Zink*salzen einen gleichen;

mit *Eisenmonoxyd*salzen einen grünlich- oder bräunlichweissen N., welcher mit ChlorWasserstoff ChlorSilber und die Cyanide von Eisen und von Wasserstoff giebt;

mit *Manganmonoxyd*salzen einen grau- oder blau- oder ganz weissen N., welcher mit Säuren sich wie der Kupferniederschlag verhält;

mit *Kobalt*salzen einen blassrothen N.

Endlich kann sich CyanSilber auch mit ein paar Sauerstoffsalzen verbinden, nämlich mit *salpetersaurem Silberoxyd* und mit *salpetersaurem Quecksilbermonoxyd*. Die erste Verbindung ist hervorzuheben wegen ihrer grossen Analogie mit dem Knallsilber. Sie entsteht, abweichend von letzterem, durch Auflösen des Cyanids in der heiss gesättigten Solution des Sauerstoffsalzes: beim Erkalten schiessen wie vom Knallsilber weisse, glänzende, lange Nadeln an, die kein Wasser enthalten und nach der Formel

2 AgCy + ($AgO\,NO_5$) zusammengesetzt sind: sie schmelzen beim Erhitzen und verpuffen gleich darauf ziemlich heftig, ein Gemeng von Silber und CyanSilber hinterlassend; kaltes Wasser zieht abweichend vom Knallsilber das Sauerstoffsalz aus; ChlorWasserstoff erzeugt Chlorsilber. — Von der zweiten Verbindung, der des CyanSilbers mit salpetersaurem Quecksilbermonoxyd, ist weiter nichts bekannt, als dass sich CyanSilber in der Quecksilberauflösung auflöst, und dass aus dieser Auflösung durch CyanWasserstoff, sowie durch Chloride Silber niedergeschlagen wird.

Quecksilbercyanid scheint weniger kräftig als das Silbercyanid sich mit den Cyaniden anderer Elemente zu verbinden; doch fehlen, um das Urtheil einiger Maassen sicher abgeben zu können, noch die nöthigen Experimente in hinreichender Anzahl. Was bis jetzt bekannt ist, beschränkt sich auf Folgendes.

Die Verbindung mit *CyanKalium*, KaCy + HgCy, stellt sich in wasserfreien, farblosen, durchsichtigen oder durchscheinenden, regulären Octaëdern dar, welche an der Luft sich nicht verändern und in $4^1/_2$facher Menge von Wasser sich auflösen; weder das feste Salz noch die Auflösung riecht im Geringsten nach CyanWasserstoff. In der Hitze verknistern die Krystalle, schmelzen zu brauner Flüssigkeit und zersetzen sich bei weiterem Erhitzen, indem das CyanQuecksilber in die beiden Elemente zerfällt, das CyanKalium aber zurückbleibt. Sauerstoffsäuren, auch ganz schwache, wie arsenige Säure u. a. (nicht Kohlensäure) zersetzen zunächst das CyanKalium und bilden CyanWasserstoff. ChlorWasserstoff entwickelt alles Cyan als CyanWasserstoff, SchwefelWasserstoff zersetzt zunächst das CyanQuecksilber.

Vom *CyanQuecksilberNatrium* ist blos angegeben, dass es in Octaëdern krystallisire.

Ausserdem hat man angegeben, die Auflösung des Kalium erzeuge folgende Niederschläge:

mit schwefelsaurem *Zink* einen weissen,

mit salpetersaurem *Silber* einen gleichen, beide ohne gleichzeitige Entwicklung von CyanWasserstoff. Eine solche findet Statt, wenn die genannte Salzauflösung hinzugefügt wird zur Auflösung.

von essigsaurem *Blei,* unter Bildung eines weissen Niederschlags;

von salpetersaurem *Quecksilbersemioxyd,* wo ein grauer Niederschlag, erfolgt;

von schwefelsaurem *Eisenmonoxyd,* wo ein blauweisser,

von *Eisensesquichlorid,* wo ein gelbbrauner Niederschlag entsteht.

Wegen der Entwicklung von CyanWasserstoff muss man am Entstehen von entsprechenden Cyansalzen zweifeln. Die Niederschläge sind jedoch nicht weiter untersucht.

Mit *Kupfermonoxydauflösung* bildet sich ein gelber Niederschlag, welchen man für Kupfermonocyanid gehalten hat.

Das eigenthümliche Verhalten des Quecksilbers, besonders in vielen seiner Verbindungen, wodurch es von allen, selbst von sonst ihm sehr ähnlichen Elementen oft bedeutend abweicht, spricht sich auch in dem Verhalten des CyanQuecksilbers zu verschiedenen basisch auftretenden Chloriden, Bromiden und Iodiden aus. Man hat eine ziemlich beträchtliche Anzahl

von Verbindungen kennen gelernt, welche nach der Formel: RCl(Br, I) + 2HgCy (mit verschiedenen Wassergehalten) zusammengesetzt erscheinen könnten. Dieselben zeigten in dieser allgemeinen Formel die grösste Analogie mit den Chlor-, Brom- und IodSalzen des Quecksilbers, denen die Formel RA(Br,I) + 2HgCl (Br,I) zukommt. Neuerlich hat jedoch darüber A. Geuther eine Ansicht zuerst öffentlich ausgesprochen und mit einigen Gründen zu unterstützen gesucht, welcher der Verfasser um so mehr beifallen möchte, als sie von ihm in seinen Vorlesungen schon seit mehren Iahren angeführt worden ist, wenn nur nicht jene Analogie dadurch wegfiele: RCl + 2HgCy kann nämlich in RCy HgCy + HgCl umgesetzt werden, für welche Umsetzung gar wohl der Umstand sprechen könnte, dass auch die schwächsten Säuren, wie Borsäure, arsenige Säure, viele organische Säuren (nur nicht Kohlensäure) CyanWasserstoff entbinden, diese Entbindung aber nur durch das Vorhandensein von CyanKalium sich erklären lässt; aus den jodhaltigen Verbindungen fällt hierbei zugleich das durch seine Farbe kenntliche IodQuecksilber nieder. Dem stehen freilich Brett's Beobachtungen über das Verhalten der Salpetersäure zum Kaliumchlorid-Quecksilbercyanid entgegen; auf diese Verbindung soll die genannte Säure selbst beim Erhitzen, wenigstens anfangs, nicht einwirken. Auch von Seiten der Alkalien soll keine Wirkung Statt finden und doch müsste man bei Anwesenheit von Quecksilberchlorid eine solche erwarten. Ferner ist nicht wohl einzusehen, wie ein Bleisalz aus einer Flüssigkeit, welche KaCy HgCy + HgI enthält, IodBlei niederschlagen sollte; hierbei ist wohl zu bemerken, dass der rothe Niederschlag, welcher in einer QuecksilbercyanidAuflösung entsteht, die man mit IodWasserstoff versetzt, auf Zusatz von essigsaurem Blei fast ganz verschwindet. Der zweite Grund, den Geuther für die betreffende Ansicht anführt, die Verbindung entstehe sehr leicht aus den vermeintlichen Componenten, ist sehr untergeordnet und hat kein grosses Gewicht. Nach dieser Ansicht bestände eine Menge von CyanQuecksilber-Salzen, welche man noch nicht in isolirtem Zustande kennt. Ob nun die nämliche Umsetzung auch beim Platin räthlich oder nothwendig sei (KaCl + $PtCy_2$ in $KaClPtCl_2 + 2KaCyPtCy_2$), der einzigen neben denen des Quecksilbers nur noch bekannten ungleichnamigen Verbindung, mag hier dahingestellt bleiben.

Von Verbindungen des Quecksilbercyanids der eben angegebenen Art kennt man folgende *chlorhaltige:*

$$H_3NHCl + 2HgCy + xHO = H_3NHCy + HgCl + xHO$$

$$?[2H_3HCl + HgCy = \tfrac{1}{2}(H_3NHCy + HgCy)] + \tfrac{1}{2}(3H_3NHCl + HgCl)]$$

KaCl +	2HgCy,	wohl + 1 od. 2HO	= KaCy HgCy	+ HgCl
NaCl +	2HgCy	wasserfrei	= NaCy HgCy	+
BaCl +	2HgCy	+ 4HO	= BaCy HgCy	+
SrCl +	2HgCy	+ 6HO	= SrCy HgCy	+
CaCl +	2HgCy	+ 6HO	= CaCy HgCy	+
MgCl +	2HgCy	+ 2HO	= MyCy HgCy	+
ZcCl +	2HgCy	+ 6HO	= ZcCy HgCy	+
MnCl +	2HgCy	+ 3HO	= MnCy HgCy	+
NiCl +	2HgCy	+ 6HO	= NiCy HgCy	+
CoCl +	2HgCy	+ 4HO	= CoCy HgCy	+

Alle diese Verbindungen krystallisiren. Von der in [] eingeschlossenen Verbindung von *Ammoniak* ist nichts weiter erwähnt, als dass sie aus der Mutterlauge der andern Verbindungen krystallisiren möchte; die erste krystallisirt in Nadeln; die mit *Kalium* wohl nach dem Wassergehalte in weissen Krystallblättchen oder zarten vierseitigen Nadeln; mit *Natrium* in platten vierseitigen Säulen; mit *Baryum* in schiefen vierseitigen Säulen; mit *Strontium, Calcium, Magnesium, Zink* in Nadeln, mit *Mangan* in vierseitigen Säulen, mit *Kobalt* in Warzen; von der Verbindung mit *Nickel* wird blos die Bildung von Krystallen erwähnt. Die Krystalle der *sechs ersten* Verbindungen (H_3NHCl, KaCl, NaCl, BaCl, SrCl, CaCl) zeigen Seidenglanz, die beiden letzten auch Silberglanz; die Krystalle der *Salmiak*-Verbindung werden an der Luft undurchsichtig, die mit *Strontium* matt. Die *acht ersten* Verbindungen (ausser den eben parenthesirten, noch MgCl und ZcCl) sind weiss oder farblos, die mit *Mangan* ist rosenroth, wenigstens verwittert, die mit *Kobalt* gelbroth, an der Lnft rosenroth werdend, die mit *Nickel* grünblau. An der Luft erleiden einige, wie schon angegeben, eine Veränderung im Glanz und in der Farbe; hervorzuheben ist noch, dass die Verbindung mit *Calcium* hier nicht zerfliesslich ist, sondern verwittert, die Verbindungen mit *Magnesium* und *Zink* nur in feuchter Luft etwas zerfliesslich sind, in gewöhnlicher Luft nicht, die mit *Nickel* zerfliesst.

Das Verhalten dieser Verbindungen in der Hitze ist nur bei denen mit *Salmiak, Kalium* und *Baryum* untersucht worden. Der Anfang der Veränderung ist wohl die Austreibung des HydratoidWassers (die beiden ersten schmelzen hierbei), die weiteren Angaben sind nicht immer sicher und zweifellos: aus der *Salmiak*Verbindung entwickelt sich Ammoniak und CyanWasserstoff, oder es entweicht, wenn das Wasser vorher nicht vollständig ausgetrieben war, Kohlensäure, Cyan, Quecksilber und Salmiak; von der *Kalium*Verbindung bleibt ChlorKalium und kohlensaures Kali, und es soll Cyan fortgehen; die *Baryum*Verbindung liefert die nämlichen Producte wie CyanQuecksilber für sich, mit Zurücklassung von ChlorBaryum.

Alle diese Verbindungen lösen sich leicht in Wasser und verdünntem Weingeist auf; nur von der des *Kaliums* ist ein Auflöslichkeitsverhältniss angegeben: der Körper löst sich bei 18° in 6,75facher Menge von Wasser auf. Die concentrirte Auflösung der KobaltVerbindung ist blau, die verdünnte roth.

Das Verhalten der chloridhaltenden Verbindungen gegen Reagentien ist nicht allgemein untersucht worden; auch sind die Angaben verschiedener Chemiker nicht überall übereinstimmend. Poggiale giebt an, dass aus der ersten SalmiakVerbindung durch Vitriolöl Cyan, schweflige Säure, Kohlensäure und ChlorWasserstoff entwickelt werden; nach Brett wird die Verbindung durch Mineralsäuren in der Kälte nicht zersetzt, wohl aber beim Erhitzen. Auf die *Kalium*Verbindung wirken Säuren und Alkalien nicht ein, SchwefelWasserstoff und Zinnsolution präcipitiren das Quecksilber, unter Entwicklung von CyanWasserstoff. Die *Baryum*Verbindung wird durch Schwefelwasserstoff, kohlensaure und schwefelsaure Salze zersetzt; ebenso die *Strontium*Verbindung; aus der *Kalk*Verbindung wird der Kalk durch oxalsaures Ammoniak praecipitirt.

Bromide geben ganz entsprechende Verbindungen mit CyanQuecksilber, nur mit anderen HydratoidWasser, was auffallen muss. Man kennt:

$$KaBr + 2HgCy + 2HO = KaCy\ HgCy + HgBr.$$
$$NaBr + 2HgCy + 3HO = NaCy\ HgCy +$$
$$BaBr + 2HgCy + 6HO = BaCy\ HgCy +$$
$$SrBr + 2HgCy + 6HO = SrCy\ HgCy +$$
$$CaBr + 2HgCy + 5HO = CaCy\ HgCy +$$

Die *Kalium*Verbindung krystallisirt in zarten vierseitigen Nadeln oder perlglänzenden, breiten, dünnen Blättchen, die mit *Natrium* in stark silberglänzenden, langen platten Naden, die mit *Baryum* in glänzenden dünnen quadratischen Blättchen, die mit *Strontium* in farblosen rhombischen Blättern, die mit *Calcium* in farblosen, durchsichtigen, starkglänzenden schiefen Prismen. Die Krystalle der *Natrium*Verbindung halten sich in feuchter Luft, verlieren aber in trockner Luft mit ihrem Wasser ihren Glanz; ebenso verhält sich die *Baryum*Verbindung; die *Strontium*Verbindung verwittert zwar an der Luft, giebt jedoch erst nahe bei ihrem Zersetzungspunkte das Wasser vollständig ab; die Krystalle der *Calcium*Verbindung verwittern leicht an der Luft, werden matt und weiss, färben sich jedoch erst nach sehr langem Stehen ein wenig; die Lösung der letztern Verbindung scheidet an der Luft oder beim öfterm Kochen etwas kohlensauren Kalk ab; bei raschem Eindampfen einer ziemlich concentrirten Lösung schwärzt sich plötzlich der Boden der Schale; der Absatz erwies sich aus höchst kleinen Quecksilberkügelchen bestehend und doch konnte ein Freiwerden von Brom oder Cyan durchaus nicht bemerkt werden.

In der Hitze schmilzt erst die *Kalium*Verbindung, schwärzt sich dann und hinterlässt beim Glühen durch Kohle gefärbtes BromKalium mit etwas CyanKalium. Die *Calcium*Verbindung ist in der Hitze etwas beständiger als die Verbindungen mit IodBarium und IodStrontium; bei 210° ist das Salz noch ganz weiss und es zeigen sich nur Spuren von sublimirtem BromQuecksilber; in höheren Temperaturen entweicht etwas CyanWasserstoff, etwas Quecksilberbromid sublimirt sich, hauptsächlich aber treten Quecksilber und Cyan auf; der Rückstand ist schwarz (durch Paracyan) und besteht endlich aus kohlenhaltigem BromCalcium mit einer Spur CyanCalcium.

Mineralsäuren treiben CyanWasserstoff aus; in der KaliumVerbindung soll man nachher neben unverändertem CyanQuecksilber auch BromQuecksilber finden; nach Brett wirkt Salpetersäure nicht auf das Salz, selbst beim Erwärmen, wenigstens anfangs nicht. Aetzende Alkalien äussern keine Wirkung. SchwefelWasserstoff präcipitirt das Quecksilber.

Alle diese fünf Verbindungen lösen sich in Wasser und Weingeist im Ganzen leicht auf: zur Auflösung der *Kalium*Verbindung gehört jedoch fast gerade doppelt so viel Wasser (13,34) von 18° zur Auflösung als zur Auflösung der ChlorkaliumVerbindung; kochendes Wasser löst mehr als das gleiche Gewicht; die *Calcium*Verbindung erfordert zur Auflösung etwa das gleiche Gewicht Wasser von 18° und nicht ganz die Hälfte bei Siedhitze; von 90procentigem Weingeist doppelt soviel; die bei Siedhitze gesättigten Auflösungen erstarren beim Erkalten fast ganz zu einem Haufwerk von Krystallen.

Mit *Iodiden* kennt man folgende Verbindungen des CyanQuecksilbers:

KaI + 2HgCy, wasserfrei	= KaCy + HgCy + HgI
NaI + 2HgCy + 4HO	= NaCy + HgCy + HgI
BaI + 2HgCy + 4HO	= BaCy + HgCy + HgI
SrI + 2HgCy + 6HO	= SrCy + HgCy + HgI
CaI + 2HgCy + 6 oder 5HO	= CaCy + HgCy + HgI

Die Krystalle der *Kalium*Verbindung werden als grosse, zarte Blättchen oder als vierseitige Nadeln beschrieben; sie besitzen Silber- oder Perlglanz, sind weiss und beständig und sollen in feuchtem Zustande nach CyanWasserstoff riechen; sie halten eine Erhitzung bis 120° ohne Veränderung des Gewichts aus, geben aber bei stärkerer Erhitzung die gewöhnlichen Zersetzungsproducte des CyanQuecksilbers, ausserdem aber auch Quecksilbersemiiodid; das durch Kohle gefärbte Kaliumiodid, was blos als Rückstand angegeben wird, muss also eine Portion CyanKalium enthalten. Wenig Chlor erzeugt einen rothen Niederschlag, viel Chlor scheidet Iod mit schwarzer Farbe aus. Die meisten Säuren, selbst arsenige und BorSäure scheiden rothes IodQuecksilber aus, unter Entwicklung von CyanWasserstoff. Alkalien veranlassen keine Veränderung in der Auflösung der Salze. Essigsaures Blei giebt einen Niederschlag von IodBlei. SchwefelWasserstoff präcipitirt das ganze Quecksilber, ebenso Zinnsolution. Die Verbindung löst sich zu $^1/_{16}$ in kaltem, mehr in heissem Wasser auf, zu $^1/_{96}$ in Weingeist von 0,81 bis 0,86 spec. Gew., wenig in Aether. Die wässrige Auflösung verhält sich gegen Iod wie eine Auflösung von reinem IodKalium, sie löst um so mehr davon auf, je concentrirter sie ist, und die concentrirtere lässt bei Verdünnung Jod fallen; bei Siedhitze vermag die Auflösung des Salzes IodQuecksilber aufzulösen, was sich aber beim Erkalten wieder ausscheidet.

Die *Natrium*Verbindung bildet seidenglänzende vierseitige Prismen, die bei 210° alles Wasser verlieren und in Wasser und Weingeist leicht sich lösen. Dies ganze Verhalten scheint *gegen* die Geuther'sche Vorstellung von der Zusammensetzung dieser Verbindungen zu sprechen. Indessen entwickeln MineralSäuren CyanWasserstoff unter Fällung von IodQuecksilber.

Die *Barium-* und *Strontium*Verbindungen krystallisiren in quadratischen Tafeln und verhalten sich übrigens wie die vorhergehende Verbindung.

Die *Calcium*Verbindung krystallisirt in seidenglänzenden Krystallbüscheln, welche an der Luft schwach verwittern und in Wasser sich leicht auflösen.

Mit *Sauerstoffsalzen* hat man bisjetzt folgende Verbindungen des CyanQuecksilbers kennen gelernt:

Zuerst waren es zwei solcher Verbindungen, von denen man Kenntniss hatte und welche den beiden analogen, oben Seite 57 erwähnten Silberverbindungen sich anreihten, nämlich eine Verbindung von CyanQuecksilber mit salpetersaurem Silber und eine ähnliche mit salpetersaurem Quecksilbermonoxyd. Hieran schliesst sich eine grössere Reihe ähnlicher Verbindungen an, welche ganz neuerlich durch Xylander bekannt worden sind; letzteren kommt eine gleiche Formel zu, wie der Silberverbindung nach der ältesten Formel, nämlich $RO\,NO_5 + 2HgCy$.

RO bedeutet Monoxyd von Silber, Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen. Ausserdem kennt man noch die salpetersauren Salze von Silber,

Mangan und Kupfer nur mit 1 Aequ. QuecksilberCyanid verbunden. Die bisjetzt bekannte Verbindung des CyanQuecksilbers mit salpetersaurem Quecksilbermonoxyd hat eine abweichende Zusammensetzung. Mit den Nitraten von Blei, Uran und Wismuth waren solche Verbindungen nicht herstellbar.

Auch hier empfiehlt Geuther eine analoge Umstellung der Formeln, wie bei den Verbindungen des Quecksilbercyanids mit Chloriden, Bromiden, Iodiden; z. B. $RONO_5 + 2HgCy$ könnte auch sein: $RCy + HgCy + HgONO_5$ u. s. w.

Was die einzelnen besagten Verbindungen betrifft, so ist Folgendes darüber anzugeben.

$AgONO_5 + 2HgCy$ schiesst mit 4HO verbunden in salpeterähnlichen Krystallen an. Bei 100° geht das Hydratoidwasser fort und es bleibt eine weisse undurchsichtige Masse, welche in höhern Temperaturen schmilzt, kocht und gleich darauf mit purpurrother Flamme mehr verprasselt als verpufft: es bleibt CyanSilber zurück. *Wenig* ChlorWasserstoff schlägt ChlorSilber nieder, *mehr* zersetzt auch das CyanQuecksilber; die Chloride der Alkalimetalle (und wohl auch anderer Elemente) schlagen nur das Silber nieder. Salpetersäure bewirkt keine Veränderung. CyanWasserstoff fällt alles Silber; Alkalien sollen CyanSilber niederschlagen. Kaltes Wasser wirkt wenig auf die Verbindung, kochendes löst alles auf, beim Erkalten kommt der Körper wieder in Krystallen zum Vorschein. Gegen Weingeist verhält sich die Verbindung in gleicher Weise.

Die übrigen nach gleicher Formel zusammengesetzten Verbindungen krystallisiren sämmtlich nach Xylander mit 7HO verbunden. Sie lösen sich in Wasser unter Zersetzung auf, in Weingeist lösen sie sich ohne Zersetzung. Fixe Alkalien fällen aus den wässrigen Lösungen kein Quecksilberoxyd aus, und man stützt darauf den Beweis, dass das Quecksilber nur als Cyanid vorhanden sein könne.

Von den Verbindungen des QuecksilberCyanids mit den Nitraten von Mangan und von Kupfer nach gleichen Aequivalenten ist nur angegeben, dass sie mit 5HO verbunden krystallisiren, von der Verbindung aber mit salpetersaurem Silber hat Hahn kein Wort angeführt, ihre Krystallform aber als die rhombische bestimmt.

Was man über die Verbindung des CyanQuecksilbers mit salpetersaurem Quecksilberoxyd weiss, ist Folgendes. Dieselbe muss basisches Nitrat enthalten; denn man hat angegeben, dass 234 Th. der aus gleichen Aequiv. Cyanid und Oxyd bestehenden QuecksilberVerbindung mit Salpetersäure behandelt, 247,4 Th. der salpetersauren Verbindung liefern; die 13,4 betragende Gewichtszunahme ist aber $= {}^{54}/_{4}$, d. h. $^{1}/_{4}$ Aequiv. Salpetersäure. Es muss also die Formel statuirt werden: $4HgCy + (4HgO + NO_5)$. Der Körper krystallisirt in feinen vierseitigen Säulen, sechsseitigen Tafeln oder perlglänzenden Schuppen, welche Krystalle bei 100° nichts an Gewicht verlieren und in einer Glasröhre erhitzt eine leichte Verpuffung geben. Der Körper ist in Weingeist leicht auflöslich.

Xylander hat ausser obigen noch Verbindungen von CyanQuecksilber mit chlorsaurem Kupferoxyd und mit molybdänsaurem Ammoniak krystallisirt erhalten; die erstere explodirte wie KnallQuecksilber.

Wenn man nach Geuther *Quecksilbercyanid* mit neutralem *schwefelsaurem Quecksilbermonoxyd* und *Silbercyanid* in vielem Wasser lange kocht, so giebt die eingedampfte Lösung grosse Krystalle (OctaëderSegmente), in heissem Wasser leicht, in kalten schwerer löslich, durch concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure nicht zersetzbar, durch Aetznatronlauge sogleich; bei 80° trüb werdend, Wasser bei 240° verlierend, dann sich aufblähend und zersetzend. Die angeführten Werthe für Silber (26,0 bis 26,5 %) Schwefelsäure (10,33 %) und Wasser (3,28 %) führen zur Formel

$$AgO\,SO_3 + 2\,HgCy + HO = AgCy + HgCy + HgO\,SO_3 + HO.$$

Die Auflöslichkeit des Salzes in heissem Wasser scheint sich nicht mit dem Vorhandensein von neutralem QueksilbermonoxydSulphat vertragen zu können. — Kocht man bei der Darstellung dieses Salzes nicht so lange, so erscheint ein in Nadeln krystallisirendes Salz, was die nämliche Zusammensetzung hat.

Eine Verbindung des Quecksilbercyanids mit chromsaurem Kali bildet leicht gelbe luftbeständige breite Nadeln, die beim Erhitzen in einer Glasröhre sich entflammen, die beiden Oxyde des Kohlenstoffs, Stickstoff, Cyan und Quecksilber ausgeben und ein schwammiges Gemeng von Kohle, Chromsesquioxyd und cyansaurem Kali hinterlassen, beim Glühen aber an der Luft chromsaures Kali geben. Mit concentrirten Mineralsäuren wird CyanWasserstoff entwickelt. Die Auflösung der Verbindung wird nicht durch die Alkalien gefällt, wohl aber durch die Iodide und Sulphide, sowie durch die Salze der schwerlöslichen Alkalien, des Bleis und des Eisens. Der Körper löst sich in heissem Wasser leichter auf als in kalten. Man hat für dieses Salz die Formel $KaO\,CrO_3 + 1^1/_2\,HgCy$ aufgestellt, auch $KaO\,CrO_3 + 2HgCy$. Neuere Versuche von Rammelsberg lassen weder die erste, noch die andere Formel zu: die wenig übereinstimmenden Versuchsresultate sind folgende, denen 3 Berechnungen an die Seite gestellt werden mögen:

KaO	15,78	17,29	17,36	1	47,2	13,48	1	16,43	3	17,80	
CrO_3	17,10	18,66	19,29	1	50,0	14,56	1	17,76	3	18,85	
Hg	50,68	48,79	50,40	2	200,0	57,11	$1^1/_2$	52,23	4	50,28	
Cy					52,0		$1^1/_2$		4		
					349,2						

Hiernach ist wohl zuzugeben, dass die letzte Berechnung dem Mittel aus den Versuchsresultaten sich am besten anschliesse und demnach die Formel $3\,KaOCrO_3 + 4\,HgCy$ anzunehmen sei. Geuther empfiehlt auch hier eine Umsetzung, so dass ein QuecksilbercyanidSalz aufgeführt wird; nach der ersten Berechnung wäre statt der gegebenen Formeln zu setzen

$$KaCy\,HgCy + HgO\,CrO_3;$$

nach der zweiten $3(KaCy\,HgCy) + [KaO\,CrO_3 + 3(HgO\,CrO_3)]$

nach der dritten $2(KaCy\,HgCy) + [KaO\,CrO_3 + 2(HgO\,CrO_3)]$

Ob ein chromsaures Doppelsalz der letzten oder vorletzten Art für sich bestehe, ist nicht bekannt; bei Digestion von gelbem oder rothem Quecksilbermonoxyd mit doppelt chromsaurem Kali war ein solches nicht zu erhalten. Ob die erste Formel durch eine Analyse von Beuther unterstützt worden ist, ist ungewiss, möglich, dass die Gmelin'sche Vermuthung $(KaO\,CrO_3 + 2\,HgCy)$ zu Grunde liegt. Beuther stellte die Verbindung durch langes Kochen einer Auflösung von KaCy HgCy mit „basisch chrom-

sauren Quecksilberoxyd" dar; es schied sich erst „basisches CyanQuecksilber" aus; dann erschienen aus der gelben Flüssigkeit schöne gelbe Krystalle. — Bei wiederholtem Umkrystallisiren des Salzes geht leicht eine Zersetzung in chromsaures Kali und CyanQuecksilber vor sich.

Ein analoges Salz mit Schwefelsäure konnte nicht erhalten werden. Ein schwefelsaures Doppelsalz, dem Doppelchromate in der zweiten oben aufgeführten Formel gleich, ist für sich ziemlich leicht darstellbar: $KaO\,SO_3 + 3(HgOSO_3) + 2HO$ (cf. Zeitschr. f. Pharm. 1850. Nr. 1).

Als Saint Evre starke Blausäure mit kleinen Portionen Quecksilberoxyd unter Umschütteln sättigte und die entstandene Masse mit heissem Wasser behandelte, so schoss aus der heissen Flüssigkeit beim Erkalten zuerst Quecksilbercyanid an; aus der noch etwas concentrirten Mutterlauge erschienen glimmerartige Blättchen, welche durch Umkrystallisiren gereinigt, nach der Formel $HgCy + Hg_2O\,C_2O_3$ zusammengesetzt angegeben werden. Im Sonnenlichte färbt sich der Körper, bei gewöhnlichem Tageslichte nicht, beim Erhitzen detonirt er; in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, zersetzt er sich bei längerm Kochen unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber; ebenso wirkt auch Kalilauge; auf schmelzendes Aetzkali geworfen entwickelt er Ammoniak; mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich Kohlenoxyd, Kohlensäure, schweflige Säure, und es wird metallisches Quecksilber ausgeschieden. Aus den Componenten konnte die Verbindung nicht erhalten werden.

Die *ameisensauren Salze* von *Ammoniak* und von *Kali* vereinigen sich in gleichen Aequiv. mit Quecksilbercyanid; die erste Verbindung krystallisirt in Säulen, die andre in glänzenden Schuppen; die Zersetzung der ersten geht bei 200° vor sich.

Mit *essigsaurem Natron* konnte nur Einmal die Verbindung mit der Formel $NaOH_3C_4O_3 + HgCy + 7HO$, also wieder aus gleichen Aequiv. der nächsten Elemente bestehend, erhalten werden.

Ueber die Verbindungen des *Kupfersemicyanids* mit CyanBasen ist noch Weniges bekannt. Selbst die Verbindungen mit Kaliumcyanid müssen noch gründlicher untersucht werden, um mancherlei Zweifel und Unbestimmtheiten hinwegzuräumen. Noch weniger lässt sich entscheiden hinsichtlich der Intensität der Anziehung des Kupfersemicyanids zu den verschiedenen CyanBasen, im Vergleich mit den übrigen Cyanosäuren, namentlich mit den Cyaniden von Silber und Quecksilber; CyanEisen wird leicht von den CyanBasen durch dieses CyanKupfer abgeschieden; bei den Sesquicyaniden von Cobalt und Chrom scheint diese Abscheidung nicht möglich zu sein.

Mit *CyanWasserstoffAmmoniak* erwähnt Monthiers eine Verbindung zu gleichen Aequiv., ohne ihre Eigenschaften anzuführen. Und als Derselbe diese Verbindung ($H_3NHCy + Cu_2Cy$) zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfermonoxyd hinzusetzte, entstand ein gelber Niederschlag, welcher unter CyanEntwicklung sich grün färbte und eine Zusammensetzung haben soll, die der Formel $H_4N\,CuCy + 2Cu_2Cy, HO$ entspräche, einer Formel, welche keinesweges wahrscheinlich ist. Viel genügender sind die Angaben Dufau's, welcher Kupferoxyd in Aetzammoniak suspendirte und CyanWasserstoffGas hinzuleitete: es entstanden erst grüne Krystalle, welche später unter Entfärbung der Flüssigkeit wieder verschwanden; aus der durch Verdampfen concentrirten Flüssigkeit bildeten

sich farblose prismatische Nadeln, $= H_3NHCy + Cu_2Cy$, wie es scheint ohne HydratoidWasser, wie das Kaliumsalz in Wasser schwerer löslich, bei 100° schon einen Theil CyanWasserstoffAmmoniak verlierend, bei wenig erhöhter Temperatur die ganze Menge.

Mit *CyanKalium* werden jetzt mehre Verbindungen des Kupfersemicyanids angegeben.

Die Verbindung aus gleichen Aequiv. der Elemente ($KaCy + Cu_2Cy$) krystallisirt wasserfrei in blassgelben oder farblosen, durchsichtigen Nadeln und Blättchen anscheinend rhombisch, nach neueren Bestimmungen Rammelsbergs monoklinoëdrisch, von bitterm Metallgeschmack, welche in höhern Temperaturen unter Abgabe von etwas Feuchtigkeit weiss und undurchsichtig werden und dann schmelzen: es entsteht eine bei durchfallendem Lichte blassblaue durchsichtige Flüssigkeit, die bei auffallendem Lichte von ausgeschiedenen Theilchen metallischen Kupfers braunroth erscheint. Das Salz wird von Alkalien nicht verändert, durch SchwefelWasserstoff nur wenig, durch Säuren aber wieder zersetzt und zwar zuerst von Seiten des CyanKaliums, sodass Kupfersemicyanid sich ausscheidet. In gleicher Weise wirken die Auflösungen von Eisensesquioxyd und von Zinnbioxyd; hier mengen sich jedoch diese Oxyde dem ausgeschiedenen Kupfercyanid bei. Quecksilbermonochlorid scheidet gleichfalls Kupfersemicyanid aus; in der Flüssigkeit findet sich Quecksilbercyanid und ChlorKalium. In Wasser ist die Verbindung schwerer löslich, vielleicht gar nicht; denn man bemerkt, dass sie sich dabei zersetzt und Kupfersemicyanid ansscheidet; in grosser Menge verschwindet sie in einer wässrigen Lösung der folgenden Verbindung.

Bei Einwirkung von Aetzkali auf geschmolzenes Semicyanid soll nach Rammelsberg $2KaCy + 3Cu_2Cy$ entstehen.

Lässt man die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man eine essigsaure Kupferauflösung mit CyanKalium bis zum Verschwinden des anfangs entstehenden Niederschlags versetzt, nach und nach abdampfen, so erhält man zunächst Krystalle der ersten Salze (aus gleichen Aequiv. bestehend) und zuletzt Krystalle der Verbindung mit 3 KaCy, dazwischen Gemenge dieser beiden Salze.

Die Verbindung mit 3 Aeq. CyanKalium bildet farblose, durchsichtige Säulen, von Rammelsberg früher rhomboëdisch, neuerdings monoklinoëdrisch bestimmt, welche an der Luft sich sehr langsam zersetzen, indem sie bei längerem Autbewahren bläulich weiss sich färben. In höheren Temperaturen verknistern die Krystalle und verhalten sich übrigens wie die erste Verbindung. Ebenso gegen die angeführten Reagentien. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich.

Das Kupfersemicyanid hat man auch mit CyanNatrium und CyanBarium in Verbindung gesetzt, beide Körper aber nicht analysirt oder sonst untersucht: die Natriumverbindung ist in kleinen luftbeständigen Nadeln angeschossen; von der Baryumverbindung giebt man blos an, dass sie weiss und in Wasser löslich sei.

Kocht man Kupfersemicyanid mit Kalkwasser oder mit Magnesia usta und Wasser, so erhält man bald Flüssigkeiten, welche Kupfer enthalten und mit wenig Säure einen weissen Niederschlag geben; an der Luft trüben sie sich und färben sich bei längerem Stehen blau, offenbar durch Bildung von Ammoniak; nun geben Säuren keinen Niederschlag weiter.

Die Auflösungen der beiden Kaliumsalze (das erste unbezweifelt in Auflösung angenommen) erzeugen folgende Niederschläge

in Auflösungen	$KaCy + Cu_2Cy$	$3KaCy + Cu_2Cy$
von schwefelsaurem *Mangan*monoxd:	gelbweiss, in Säuren unter Entwicklung von CyanWasserstoff löslich;	weiss;
von schwefelsaurem *Eisen*monoxyd:	weiss oder grünlich-gelb, Säuren lösen das Kupfersemicyanid und hinterlassen Eisenmonocyanid;	nach Gmelin kein Niederschlag, nach Andern gelb, an der Luft grünlich werdend;
von *Nickel:*		grünweisse, käsige Flokken oder blaugrün;
von *Kobalt:*		blassbraunrothe käsige Flocken;
von *Zink:*	weiss, sonst wie Mangan sich verhaltend;	weiss, käsig;
von *Blei:*	ebenso;	ebenso;
von *Silber:*	weiss, mit mehr Silberlösung grau, mit Salpetersäure unter Entwicklung von Cyan weiss werdend;	weisse käsige Flocken, bald violett, zuletzt schwarz werdend, im Ueberschuss des KupferCyansalzes löslich;
von *Uran*sesquioxyd:		blassgelb;
von *Zinn*monochlorid:		weiss, käsig;
von *Wismuth:*	gelbweiss, sonst wie Mangan sich verhaltend;	
von schwefelsaurem *Kupfer:*		blassgelb.

Kupfermonocyanid geht mit *CyanKalium* leicht eine in weissen rhomboëdrischen Krystallen anschiessende Verbindung aus gleichen Aequivalenten ein; dieselbe löst sich in $^3/_4$ ihres Gewichts Wasser bei 15°, in $^1/_3$ bei Siedhitze auf; der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt bei 120°.

Andere Verbindungen des Kupfermonocyanids sind zur Zeit nicht bekannt.

Zinkcyanid verbindet sich, so viel man jetzt weiss, nicht nach Einer Regel mit den Cyaniden der Alkalimetalle; während man mit CyanKalium nur eine aus gleichen Aequivalenten der Elemente bestehende kennt, hat man mit CyanNatrium und Baryum nur eine mit 2 Aequiv. Zinkcyanid erhalten.

Die Verbindung mit *CyanWasserstoffAmmoniak,* von unbekannter Zusammensetzung, krystallisirt in farblosen, wenig geschobenen vierseitigen Säulen, welche an der Luft verwittern, ob durch Verlust von Wasser oder von CyanWasserstoffAmmoniak, ist nicht angegeben; nach letzterem riechen sie stark, auch geht solches beim Erhitzen fort und beim Auflösen in Was-

ser scheidet sich CyanZink ab. Ob letzteres unverändert beim Glühen in verschlossenen Gefässen zurückbleibe, ist nicht angegeben und nur erwähnt, dass der Glühungsrückstand mit Aetzkali erhitzt Ammoniak entwickle. Beim Glühen an der Luft hinterbleibt Zinkoxyd. Die Verbindung löst sich sehr wenig in Weingeist von 0,82 spec. Gew. auf.

Die Verbindung mit *CyanKalium* krystallisirt wasserfrei in regelmässigen Octaëdern; dieselben sind luftbeständig, reagiren schwach alkalisch, besitzen einen eigenthümlichen süssen Geschmack und schmelzen in der Hitze unter Verknistern. Der Körper löst sich in Wasser leicht auf, leichter in der Wärme. Die nach CyanWasserstoff riechende Auflösung liefert mit wenig Säure einen Niederschlag von CyanZink. SchwefelWasserstoff präcipirt wenig SchwefelZink. Mit Weinsäure wird Weinstein niedergeschlagen, angeblich ohne Entwicklung von CyanWasserstoff; demnach müsste in der Flüssigkeit wohl eine Verbindung von CyanWasserstoff mit Zinkcyanid anzunehmen sein.

Die *Natrium*Verbindung, NaCy + 2ZcCy, bildet mit 5 Aequv. Wasser ein Hydratoid, was in weissen glänzenden Blättern krystallisirt und erst bei 200° das Wasser vollständig abgiebt; wahrscheinlich geht in niedern Temperaturen schon wenigstens ein Theil des Wassers fort. Der Körper löst sich in Wasser leichter auf, als die KaliumVerbindung.

Die Auflösung der KaliumVerbindung giebt folgende Niederschläge:

mit *Baryum*chlorid nur bei Concentration der Auflösung, der Niederschlag löst sich aber nur schwierig auf; mit essigsaurem Baryt soll angeblich BaCy + 2ZcCy unter Entwicklung von CyanWasserstoff als ein schwerlösliches Pulver niederfallen;

mit *Calcium*chlorid einen Niederschlag, der sich im Uebermasse des Chlorides auflöst;

mit *Nickel*auflösung einen grünweissen;

mit *Kobalt*auflösung einen blassziegelrothen;

mit essigsaurem *Blei* einen weissen Niederschlag, der an Essigsäure Blei abgiebt und Zinkcyanid hinterlässt; der Niederschlag soll, Rammelsberg's Angabe nach, PbCy + 2ZcCy sein;

mit schwefelsaurem *Kupfer* einen braungelben Niederschlag, unter CyanWasserstoffEntwicklung;

mit *Quecksilbersemioxyd*-

mit *Eisensesquioxyd*-

mit *Chromsesquioxyd*-

mit *Aluminia*-

mit *Titan*säure-

} Lösung wird CyanWasserstoff entwickelt;

mit überschüssiger *Silber*auflösung entsteht ein weisser Niederschlag von CyanSilber.

Die Zusammensetzung dieser Niederschläge ist häufig nicht ermittelt. Man nimmt bei mehren an, sie zersetzen sich beim Auswaschen.

CyanKadmium vereinigt sich leicht mit *CyanKalium* zu gleichen Aequivalenten. Die Verbindung schiesst in weissen, starkglänzenden Octaëdern an, welche einen metallischen, an CyanWasserstoff erinnernden Geschmack besitzen, in 3 Th. kalten und 1 Th. heissen Wassers sich auflösen, nicht in Weingeist. In der Hitze schmilzt das Salz; die entstandene

farblose Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu einer grauen krystallinischen Masse; an der Luft erhitzt entwickelt es bald Dämpfe von Kadmium, die zu Oxyd verbrennen. Mineralsäuren, auch Essigsäure, entwickeln schon in der Kälte CyanWasserstoff. SchwefelWasserstoff bildet sogleich SchwefelKadmium, was lange in der Flüssigkeit suspendirt sich erhält; es fällt nach einiger Zeit von selbst zu Boden, augenblicklich aber auf Zusatz einer Säure. Die Alkalien bewirken dem Ansehen nach keine Veränderung.

Die wässrige Auflösung zeigt folgende Reactionen:

mit *Baryum-*, mit *Strontium-*, mit *Calcium-* } Chlorid entstehen weisse in Säuren lösliche Niederschläge;

mit *Magnesia*sulphat keine Veränderung;

aus *Alaun*lösung fällt die Aluminia nieder, völlig frei von Kadmium, unter Entwicklung von CyanWasserstoff;

in *Eisensesquioxyd*lösung erfolgt die nämliche Reaction wie mit Alaun;

mit *Eisenmonoxyd*sulphat entsteht ein gelber Niederschlag, welcher an der Luft bald grün wird und im Uebermaasse des Cyansalzes unlöslich ist;

mit *Nickel*sulphat weisser Niederschlag, in Säuren und im Uebermaasse des Cyansalzes löslich;

mit *Kobalt*sulphat brauner, bald weiss werdender Niederschlag, sonst wie der vorige;

mit *Mangan*sulphat weisser, bald braun werdender Niederschlag;

mit *Zink*sulphat weisser Niederschlag, in Säuren löslich, nicht im Uebermaasse des Cyansalzes;

mit *Kupfer*sulphat bräunlichweisser Niederschlag, unter Entwicklung von CyanWasserstoff;

mit essigsaurem *Blei* weisser Niederschlag;

mit salpetersaurem *Silber* desgl., im Uebermaasse und in Aetzammoniak löslich; aus letzter Auflösung fällt Salpetersäure CyanSilber;

mit *Quecksilbersemioxyd*lösung grauer Niederschlag von metallischem Quecksilber;

mit *Quecksilbermonochlorid* keine Veränderung;

mit *Wismuth-*, mit *Zinnmonoxyd-*, mit *Brechweinstein-* } Lösung weisse Niederschläge;

mit *Gold*auflösung Entfärbung, Entwicklung von Cyan, kein Niederschlag.

Von diesen Niederschlägen ist der mit *Zink* und der mit *Blei* etwas weiter untersucht. Der erstere enthielt nach dem Auswaschen auf 1 Aequiv. Kadmium 4 Aequiv. Zink. Von letzterem ist angegeben, dass er vor dem Auswaschen 18,38 Kadmium auf 69,43 Blei enthalte, nach dem Auswaschen und Trocknen bei 200° aber 8,67 Kadmium auf 69,43 Blei; der letzte Versuch giebt annähernd das Verhältniss Cd : Pb = 56 : 445 = 1 Aeq. : 4 Aequiv.; der erstere = 56 : 211,5 also noch nicht 1 : 2 Aequiv.

Nach E. Schüler bestehen Verbindungen von Kupfersemi- und Mono-Cyanid mit Cyan-Kadmium. Die erste Verbindung entstand als CyanKadmium mit Blausäure und kohlensaurem Kupferoxyd gekocht wurde: die erst farblose Flüssigkeit wird in der Kälte allmälig, bei 20 bis 25° rascher purpurroth und setzt beim Concentriren der Flüssigkeit bald schmutzig braun-

rothe Krystalle ab. Diese Krystalle sind in kaltem Wasser schwerer löslich, leichter in heissem Wasser: aus der heissen Auflösung in wenig Wasser scheidet sich eine rothe klebrige Masse ab, welche nur langsam sich in ein Haufwerk von Krystallen verwandelt; aus der gleichen Auflösung in vielem Wasser schiessen glänzende, rosenrothe, schief-rhombische Säulen an, welche an der Luft und in der Wärme, selbst bei 150°, sich nicht verändern, in höhern Temperaturen aber undurchsichtig werden, schmelzen und sich rasch zersetzen. Sie waren = 2 CdCy + Cu_2Cy. — Die zweite Verbindung krystallisirt zwar gleich, ist aber farblos; sie ward erhalten, als die Hydrate der Monoxyde von Cadmium und von Kupfer in Blausäure aufgelöst wurden; die Krystalle verloren bei 100° 18,4% am Gewicht und zerfallen dadurch zu einem weissen Mehle.

In ganz gleicher Weise wird eine Verbindung an den Cyaniden des Kadmiums und des Quecksilbers erhalten, in weissen undurchsichtigen, luftbeständigen, rechtwinklichen Prismen, welche in Wasser leicht sich auflösen und nach der Formel 2 CdCy + 3 HgCy zusammengesetzt sind.

Zieht man das gegenseitige chemische Verhalten der Cyanide der Silbergruppe in Betracht, so kommt man bald zu dem Resultate, dass man auch hier kaum über eine blosse Schätzung hinauskommt.

Bei der Zersetzung von SilberCyanKalium, KaCy + AgCy, durch die äquivalente Menge von Zinksulphat wird man nicht leicht etwas andres annehmen, als dass das im Niederschlage enthaltene Zinkcyanid die Stelle des CyanKalium im Verhältniss zum CyanSilber einnehmen möchte, insofern man hier überhaupt von einer chemischen Verbindung sprechen darf. Ebenso verhält sich die Sache bei der Fällung des genannten Silbersalzes durch Quecksilberchlorid.

QuecksilbercyanKalium erzeugt mit Silber- und mit Zinkauflösungen weisse Niederschläge, welche nach gleicher Betrachtungsweise ZcCy + HgCy und AgCy + HgCy sein müssten.

Die Niederschläge, welches ZinkcyanKalium in Quecksilber- und SilberAuflösungen hervorbringt, wären nach ihrer Entstehung als HgCy + ZcCy und AgCy + ZcCy anzusehen.

Man hätte hiernach also anzunehmen:

ZcCy AgCy	HgCy AgCy	HgCy ZcCy
AgCy ZcCy	AgCy HgCy	ZcCy HgCy

Die Sache wird auch nach einer andern Vorstellung nicht aufgeklärt, insofern, um diess zu wiederholen, hier überhaupt von chemischen Verbindungen zu sprechen ist; nach jeder ist man genöthigt den Elementen, welche mit Cyan verbunden sind, verschiedene und zwar entgegengesetzte Stellen anzuweisen. Den jetzt gemachten, sehr oberflächlichen Beobachtungen nach hat sich eine Verschiedenheit der beiderlei CyanVerbindungen nicht dargeboten oder aufgedrungen. Sollte aber nicht anderwärts auch nach der verschiedenen Entstehungsweise gewisser Körper eine verschiedene Stellung der Componenten bedingt werden und dann nicht noch manche unerklärte Verschiedenheit in einigen Eigenschaften sich ableiten lassen?

Was die Verbindungsverhältnisse der Bestandtheile der hier aufgezählten bekannten Doppelcyanide oder Cyansalze betrifft, so sind diese zusammenzufassen:

RCy +	2 R'Cy;	R' = Hg, Zc (?).
RCy +	1½ R'Cy;	R' = Cu_2 (?).
RCy +	R'Cy;	R' = Ag, Zc, Cd, Cu_2.
2RCy +	R'Cy;	unvollkommene Beobachtung bei 2PbCy + CdCy.
3RCy +	R'Cy;	R' = Cu_2.
4RCy +	R'Cy;	unvollkommene Beobachtung bei 4PbCy + CdCy.

Cyanide der Eisengruppe.

Obgleich die Verbindungen des Eisens mit dem Cyan diejenigen waren, durch welche man zur Entdeckung des Cyans geleitet ward, so gelangte man doch erst sehr spät zur Darstellung der übrigen Cyanide dieser Gruppe, ja zur bewussten Darstellung und genaueren Kenntniss des zweiten Haupt-Cyanids vom Eisen selbst. Von allen Elementen der Eisengruppe kennt man Monocyanide, wenn auch nicht alle im isolirten Zustande, von vieren auch Sesquicyanide. Man kann diese Cyanide in folgender Uebersicht zusammenstellen:

Fe Cy	Mn Cy	Co Cy	NiCy	Cr Cy
Fe_2Cy_3	Mn_2Cy_3	Co_2Cy_3		Cr_2Cy_3

Keines dieser Cyanide ist direct aus Cyan und Metall dargestellt worden: überall waren zu ihrer Entstehung mehre Verwandtschaften in Thätigkeit.

CyanWasserstoff ist blos zur Darstellung der Monocyanide von Kobalt, Nickel und Eisen gebraucht worden; von beiden ersten Metallen dienten hierzu die kohlensauren und essigsauren Salze, vom Nickel auch das schwefelsaure und salpetersaure Salz. Man hat es als etwas Auffälliges bezeichnet, dass CyanWasserstoff den Eisenvitriol nicht zersetze und verdünnte Schwefelsäure doch aus Berlinerblau, einer Verbindung von Eisen-Monocyanid und Sesquicyanid, CyanWasserstoff nicht entbinde: dieser Umstand spreche für die Ansicht, dass das Cyan bei der Verbindung mit Eisen zu Cyanblau oder zu Eisenmonocyanid in Prussian (C_6N_3, vergl. Seite 29 ff.) übergehe und in dieser Gestalt mit dem Eisen eine innigere Verbindung bilde. Warum zersetzt dann CyanWasserstoff nicht das Eisenmonoxydsulphat, wie es das Nickelsulphat zersetzt? Selbst essigsaures Eisenoxydoxydul wird durch CyanWasserstoff nur langsam zersetzt. Rascher wird kohlensaures Eisenmonoxyd, in kohlensaurem Wasser aufgelöst, durch CyanWasserstoff in Monocyanid umgewandelt, was aber an der Luft in Cyanblau übergeht.

Statt des CyanWasserstoffs hat man neuerlich das CyanKalium benutzt, so zur Darstellung der sämmtlichen Monocyanide, indem man neutrale Sauerstoffsalze oder die Monochloride dieser Metalle in wässriger Auflösung mit der ebenfalls wässrigen Auflösung des CyanKaliums vermischte. Den in einer EisenmonoxydLösung entstehenden rothbraunen Niederschlag getraute man sich sonst nicht für das entsprechende Cyanid zu halten; derselbe wird aber neuerdings von Fresenius (Ann. Ch. u. Pha. CVI. 210 ff.) für solches der Hauptsache nach angesprochen; das Cyan betrug jedoch 1,19 1,17, 1,13, 1,14

Aequiv. auf 1 Aequiv. Eisen, also annähernd 7 Cy : 6 Fe oder 9 Cy : 8 Fe. — Von den Sesquicyaniden ist nur das von Chrom in gleicher Weise darzustellen gewesen: beim Vermischen von Chromsesquichlorid und CyanKalium soll ein vollständiger Austausch der Bestandtheile vor sich gehen; dahingegen hat man behauptet, schlage CyanKalium aus einer Auflösung von Chromalaun nur Chromsesquioxydhydrat nieder, welche Beobachtungen noch eine Bestätigung und Aufklärung erwarten. Das Sesquicyanid vom Eisen nimmt man in der dunkelbraunen Flüssigkeit an, welche beim Vermischen von Eisensesquichlorid mit rothem Blutlaugensalz ($3\,KaCy + Fe_2Cy_3$) entsteht; durch Vermischen von reinem CyanKalium mit Eisensesquichlorid in wässrigen Auflösungen lässt sich dasselbe nicht bilden: hier entweicht Blausäure und es fällt Eisensesquioxydhydrat nieder und nur bei längerem Zusammenstehen trägt sich etwas Cyan auf das Eisen über (es entsteht etwas MonocyanEisenKalium), keineswegs bildet sich aber reines Eisensesquicyanid. Dieses, sowie die Sesquicyanide von Mangan und Kobalt, bilden sich hauptsächlich durch das Zusammenspiel mehrer Anziehungen: die von Mangan und Kobalt bei Einwirkung von CyanKalium auf die resp. Monocyanide, ganz zweckmässig unter Zusatz von CyanWasserstoff, das vom Eisen durch Einwirkung der nöthigen Quantität von Chlor auf gelbes Blutlaugensalz: aus $4\,KaCy + 2\,FeCy$ und 1 Aequiv. Chlor entsteht $1\,KaCl$ und $3\,KaCy + Fe_2Cy_3$. Nach R. Böttger soll das nämliche Salz bei Einwirkung von Bleibioxyd auf gelbes Blutlaugensalz unter Mithülfe von Aetzkali sehr leicht und sicher und ohne Nebenproducte entstehen, was Verfasser nicht bestätigen kann. In diesen drei letzten Fällen treten also die gebildeten Cyanide in neue Verbindungen ein, in denen dieselben hauptsächlich uns bekannt sind. Unter gleichen Umständen lässt man in der Regel sogleich mit der Entstehung des Cyans oder vielmehr des CyanKaliums das Monocyanid des Eisens sich bilden; mit diesem Processe beschäftigen sich eigene Fabriken.

Die Zersetzung der Cyanide der Eisengruppe geht mit verschiedener Leichtigkeit vor sich. Die Sesquicyanide von Mangan und Kobalt sind bisjetzt noch gar nicht für sich darstellbar gewesen, ja das des Mangans hält sich selbst in Verbindung mit CyanKalium nur für kurze Zeit; die braunrothen Krystalle dieser Verbindung bräunen sich an der Luft, sie lösen sich in Wasser nicht ohne Zersetzung auf und nur bei Zusatz von CyanKalium tritt die Zersetzung anfänglich nicht ein, wohl aber jeden Falles beim Aussetzen an der Luft, wo sich allmälig schwarzes Oxydhydrat absetzt, welche Veränderung beim Abdampfen in der Wärme schneller vor sich geht. Das Eisensesquicyanid, wie oben schon bemerkt, muthmasslich in brauner Auflösung enthalten, zersetzt sich beim Concentriren selbst bei gewöhnlicher Temperatur und giebt eine blaue Verbindung von Mono- und SesquiCyanid unter Abgabe von Cyan, bei Gegenwart von überschüssigem Eisensesquichlorid unter Abgabe von Chlor. In Verbindung mit andern Cyaniden hält sich das Eisensesquicyanid sehr gut. Ebenso auch das vom Kobalt. Am beständigsten ist das Sesquicyanid des Chroms. — Von den Monocyaniden der fünf Metalle sind die auf nassem Wege dargestellten des Mangans und Chroms äusserst wenig beständig, indem von beiden Metallen Sauerstoff angezogen wird: so bildet sich vom Chrommonocyanid alsbald ChromSesquioxyd und Sesquicyanid; was die letzten Producte der Veränderung des Mangan-

monocyanids seien, ist unbekannt, wahrscheinlich entsteht Mangansesquioxydhydrat unter Bildung von CyanWasserstoff oder dessen Zersetzungsproducten. In gleicher Weise möchte wohl auch das auf nassem Wege etwa darzustellende Eisenmonocyanid sich verhalten: von dem braunen Niederschlage, den CyanKalium in einem Eisenmonoxydsalze hervorbringt, ist angegeben, dass er unter Bildung von Sesquioxyd sich blau färbe; das gleiche Verhalten wird von dem weissen Körper erwähnt, der bei Einwirkung von Schwefel-Wasserstoff auf Cyanblau entsteht; über das Verhalten der weissen Niederschläge, welche beim Kochen der wässerigen Auflösung von Monocyan-EisenWasserstoff oder beim Erhitzen derselben Auflösung mit Quecksilbermonoxyd entstehen, ist Nichts mitgetheilt; der Niederschlag, welchen MonocyanEisenKalium in Eisenmonoxydsalzen oder Eisenmonochlorid hervorbringt, wird an der Luft äusserst rasch blau. Unverändert erhalten sich die Monocyanide von Kobalt und Nickel unter den gewöhnlichen Umständen, auch beim Kochen mit Wasser. Die Monocyanide von Nickel und Eisen erleiden auch keine Verändrung beim Kochen mit basischen Cyaniden, wie CyanKalium; sie vereinigen sich mit denselben und widerstehen in diesen Verbindungen vielen Einflüssen, die auf die Cyanide im isolirten Zustande zersetzend einwirken. Unter gleichen Umständen werden aber die Monocyanide von Chrom, Mangan und Kobalt verändert und unter Anziehung von Sauerstoff, der zur Bildung von Sesquioxyden aufgeht, in Sesquicyanide umgewandelt.

Wie die Wärme auf diese Cyanide wirkt, ist nicht überall ermittelt, da ja einige im isolirten Zustande entweder nicht dargestellt worden sind oder nicht darstellbar waren. In Verbindungen dürften manche Zersetzungen anders vor sich gehen, doch kann man darüber zur Zeit nicht entscheiden. Nur ein einziger Fall ist bis jetzt in dieser Gruppe angegeben, wo Cyan sich als Ganzes vom verbrennlichen Elemente trennt (wenigstens zum Theil) nämlich beim Nickel. Nicht einmal Sesquicyanide geben solches ab, so dass sie vollständig in Monocyanide zurückgingen; Eisensesquicyanid in Auflösung verliert zwar Cyan, aber es entsteht eine Verbindung beider Cyanide. Gewöhnlich wird Stickstoff als Gas ausgetrieben, der Rückstand muss dann die übrigen Elemente des erhitzten Cyanides enthalten; man deutet jedoch durch den Namen „Kohlenstoff-Metalle“ an, dass man hier an chemische Verbindungen glaubt; auffallend ist, dass man oft zu dem Zeitpunkte, wo der Stickstoff sich entwickelt, ein Aufglimmen in der Masse beobachtet. — War der Körper feucht der Erhitzung unterworfen, so gestalten sich die Producte insofern etwas anders, als sich das Wasser mit zersetzt, und man erhält dann oft kohlensaures Ammoniak, und CyanWasserstoffAmmoniak, die Basis des Cyanides kann unter solchen Umständen natürlich nicht dasselbe „Carburetum“ bilden, wie im ersten Falle, wenn man von einer chemischen Verbindung überhaupt sprechen darf; auch möchte der Rückstand wohl immer Sauerstoff enthalten, wenn letzter zum Theil auch aus der umgebenden Luft dürfte zugetreten sein. Am beständigsten scheint das Chromsesquicyanid sich zu verhalten, was im Wasserstoffgas bei 200° erst alles Wasser abgiebt, und nun ohne Zersetzung bis zum Rothglühn sich erhitzen lässt. Das durch CyanWasserstoff aus essigsaurem Nickel niedergeschlagene Nickelcyanid verliert erst bei 180° bis 200° das Wasser, und zersetzt sich in höheren

Temperaturen, aber erst über 300°, wie angegeben in Cyan, Stickstoff, Nickel und „KohlenstoffNickel". Kobaltcyanid verliert in verschlossenen Gefässen erst bei 280° alles Wasser und verträgt diese Temperatur ohne Zersetzung.

In Berührung mit Luft findet überall Verbrennung Statt und das Oxyd bleibt zurück, was der Natur der Basis nach zurückbleiben kann. Das CyanKobalt entzündet sich schon bei 250° und verglimmt zunächst zu einer schwarzen, porösen Masse.

Chlor, Brom, Iod, Schwefel sind auf die reinen Cyanide dieser Gruppe kaum angewandt worden; nach ihrem Verhalten auf die resp. Cyansalze darf man schliessen, dass diese Combustoren beide Elemente der Verbindungen anziehen werden.

Wasserstoff giebt mit CyanBlau beim vorsichtigen Erhitzen, etwa bis 180° CyanWasserstoff aus. Mit Kalium entwickelt das CyanBlau ziemlich lebhaftes Feuer, was offenbar mit auf Rechnung des nicht ausgetriebenen Wassers zu bringen ist. In beiden Fällen bleibt metallisches Eisen zurück, was mit ChlorWasserstoff erhitzt lebhafte Gasentwicklung veranlasst. Hat nicht genug Kalium oder der Wasserstoff nicht lang genug oder bei zu niedrer Temperatur eingewirkt, so kommt bei der Behandlung des Rückstandes mit ChlorWasserstoff CyanBlau zum Vorschein.

Sauerstoffsäuren zersetzen die Cyanide der Eisengruppe mit verschiedener Leichtigkeit, doch fehlen auch hier an vielen Stellen bestimmte Angaben. Gar sehr beständig scheint das Monocyanid vom Eisen zu sein, wenn es durch Erhitzung der Verbindung mit CyanWasserstoff oder CyanWasserstoffAmmoniak erhalten worden ist, am beständigsten aber das Chromsesquicyanid.

ChlorWasserstoff wirkt nicht auf Eisenmonocyanid und Chromsesquicyanid, wohl auch nicht auf das Sesquicyanid des Kobalts, wenigstens im Kaliumsalze. Die übrigen mögen sich über das Kreuz damit zersetzen. — In SchwefelWasserstoffgas färbt sich kalifreies Cyanblau, beim Erhitzen bis etwa 120° hellblau, weiss und endlich schwarz; es sublimirt kohlensaures Ammoniak, und am Ende der Glasröhre sammeln sich gelbe Tröpfchen von SchwefelWasserstoff Ammoniak; der schwarze Rückstand löst sich in Säure unter rascher Entwicklung von SchwefelWasserstoff und mit Zurücklassung von flockigem Kohlenstoff auf. Rothes Blutlaugensalz färbt sich in dem nämlichen Gase rasch schwarz; beim Auflösen in Wasser bleibt SchwefelEisen, in der Flüssigkeit findet sich gelbes Blutlaugensalz und SchwefelCyan-Kalium. Auf gelbes Blutlaugensalz wirkt SchwefelWasserstoff viel langsamer, aber in derselben Weise. Ueberall bemerkt man Geruch nach Schwefelblausäure. — Ueber die Einwirkung von Schwefel Wasserstoff Wasser auf Cyanblau vergl. folg. Seite!

Starke Sauerstoffbasen, wie Kali, führen häufig Zersetzung über das Kreuz herbei (z. B. RCy und KaO geben RO und KaCy) und das neuentstandene Cyanid vereinigt sich mit noch unverändertem ursprünglichen Cyanid; mit der Bildung des resp. Cyansalzes hört dann die weitere Zersetzung des Metallcyanides durch die Basen auf. Eisensesquicyanid giebt aber nicht $3KaCy + Fe_2Cy_3$ neben Fe_2O_3: es tritt jedes Mal überwiegend Monocyanid des Eisens auf. Starke Cyanbasen, wie CyanKalium, veranlassen das Uebergehen einer Verbrennungsstufe in die andre: so bildet sich aus Manganmonocyanid

dessen Sesquicyanid, jedoch wie es scheint nur unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs; das Monocyanid von Kobalt geht in Sesquicyanid über, in Auflösung bei erhöhter Temperatur unter Ausgabe von Wasserstoff. Umgekehrt wird das Eisensesquicyanid im rothen Blutlaugensalz durch das gewöhnliche CyanKalium in Monocyanid, also das rothe Blutlaugensalz in gelbes umgewandelt.

Quecksilberoxyd und Silberoxyd sind nicht überall angewandt, oder vielmehr nur in ihren Wirkungen auf die Verbindungen beider Eisencyanide (zu Blau) und auf die Verbindungen mit CyanKalium untersucht worden: hier geht die Zersetzung vollständig vor sich. Die beiden Eisencyanide werden auch in Verbindung mit CyanKalium durch alle Verbrennungsproducte des Silbers zersetzt. Auch durch die Semicombusten des Kupfers.

Die verschiedenen Methoden, nach welchen man Eisenmonocyanid darzustellen versucht hat, haben verschiedene Producte geliefert, und man ist noch nicht darüber aufgeklärt, ob die Verschiedenheit blos in der verschiedenen Aggregationsform oder in der chemischen Zusammensetzung zu suchen sei. Erhitzt man bei möglich niedrigster Temperatur die Verbindung des Eisenmonocyanids mit CyanWasserstoff Ammoniak, bis der letztere Theil der Verbindung verflogen ist, so bleibt ein *graugelber* Rückstand, oder ein *grüngelber,* wenn Sauerstoff Zutritt gehabt hat. Derselbe kann ohne weitere Verändrung aufbewahrt werden. Wird die Verbindung des CyanEisens mit CyanWasserstoff erhitzt, so geht selbst bei 100° oder wenig höherer Temperatur, letzter fort, aber es bleibt *weisses* CyanEisen. *Gleiche Farbe* hat der Niederschlag, welchen man beim Kochen der wässrigen Auflösung des CyanEisenWasserstoffs sich bilden sieht, und welchen Quecksilberoxyd in der nämlichen Flüssigkeit hervorbringt. Der *weisse* Körper, welcher nach Robiquet bei Einwirkung von SchwefelWasserstoff Wasser auf Berlinerblau entsteht, ist offenbar kein reines CyanEisen, für welches man es sonst ausgab; derselbe ist kaliumhaltig, und entsteht, wie Berzelius bezeugt, nicht, wenn das CyanBlau nur erträglich frei von Kalium dargestellt worden ist. Aus einer Auflösung von kohlensaurem Eisenmonoxyd in kohlensaurem Wasser giebt CyanWasserstoff nach Scheele einen *grünlichen* Niederschlag, welcher an der Luft bald sich bläut. Dahingegen erzeugt CyanKalium in einer von Sesquioxyd freien Eisenmonoxydauflösung einen *hellrothbraunen* Niederschlag, welcher durch seine Farbe von den übrigen Producten, die man für Monocyanid des Eisens angesprochen hat, soweit abweicht, dass man sich nicht entschliessen kann, ihn für das zu halten, was er seiner Entstehung nach allenfalls sein könnte; Fresenius hat neuerlich (Ann. Ch. u. Pha. CVI. 210) gezeigt, wieweit es vom Monocyanid abweicht, indem darin auf 1 Aequ. Eisen 1,19 1,17 1,13 1,14 Aequ. Cyan angegeben wird; der Niederschlag enthielt ausserdem nicht auszuwaschende, jedoch variable Mengen von CyanKalium, in einer Probe bis 15%; und zwar betragen diese Mengen um so mehr, je mehr das Eisensalz bei der Darstellung vorwaltet; das Auswaschen muss unter strenger Abhaltung der atmosphärischen Luft geschehen; das Verhältniss zwischen Eisen und Cyan schwankt zwischen 6:7 und 8:9. Fresenius nennt ihn gelbroth bei 0°, blassgelb in lauwarmer Flüssigkeit; durch verdünnte Schwefelsäure wird er blau gefärbt; nach Andern soll er zum Theil in Säuren löslich sein; in CyanKalium ver-

schwindet der Körper, besonders bei Gegenwart von Kalihydrat, und wenn das CyanKalium 2 Aequ. ausmacht. — Man hat als Ursache der Verschiedenheit dieser Körper, welche alle für Eisenmonocyanid ausgegeben worden sind, die Annahme hingestellt, das eine Product sei wahres Eisenmonocyanid ($Fe\,C_2N$), ein andres aber PrussianEisen ($F_3C_6N_3$). Wenn man nur einiger Maassen die Nothwendigkeit dieser Hypothese nachweisen könnte, und den kleinsten Versuch angestellt hätte, wodurch die Hypothese irgendwie wahrscheinlich gemacht würde!

Das Eisensesquicyanid ist für sich nicht bekannt (cf. S. 72).

Diese beiden Cyanide vereinigen sich zu wenigstens zwei blauen, einem grünen und einem gelbrothen Körper. Die Methoden der Darstellung sind etwa die nämlichen wie zur Darstellung der Verbindungen der Oxyde: man lässt die resp. Cyanide im Augenblicke ihrer Bildung oder Ausscheidung sich treffen, oder führt auf das niedrigste Cyanid mehr Cyan über, oder entzieht dem höchsten Cyanide einen Theil des Cyans. Die beiden letzten Methoden sind offenbar die wenigst sicheren, um ein bestimmtes Resultat zu erhalten, aber auch die erste hat bis jetzt kein gleichbleibendes Ergebniss gehabt.

Man führt also wie gesagt vier Verhältnisse auf, in welchen sich die beiden Eisencyanide mit einander verbinden, nämlich

$$1 \quad 1^1/_2 \quad 3 \quad 4 \text{ oder } 6\,FeCy + Fe_2Cy_3.$$

Das zweite ist das, was in dem zuerst beobachteten Blau der Hauptdarstellung nach angenommen wird. Man soll nämlich eine Auflösung von Eisensesquioxydsalz oder Sesquichlorid mit MonocyanEisen Kalium versetzen: der blaue Niederschlag müsste demnach sein ($3\,(2\,KaCy + FeCy)$ und $2\,Fe_2Cl_3 = 6\,KaCl$ und) $3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3$. Statt des *Kalium*cyansalzes lässt sich jede entsprechende auflösliche Verbindung eines andern Elementes als Kalium in Anwendung bringen. Flüssigkeiten, welche Eisensesquioxyd in einem Zustande enthalten, dass dasselbe durch Ammoniak nicht gefällt wird (wie in weinsaurer Auflösung), liefern den Niederschlag erst auf Zusatz einer Mineralsäure.

Eine Methode dieses Blau zu gewinnen, besteht in Uebergiessen von frisch gefälltem OxydOxydul mit CyanWasserstoff; das Oxydgemeng kann man freilich in dem hier erforderlichen Verhältnisse mit Bestimmtheit nicht darstellen, und hat daher noch eine Reinigung des Präparats nothwendig, wobei aber leicht eine andre Mischung ohne Verändrung der Farbe herauskommen kann: die Reinigung besteht in Behandlung mit Säuren, selbst mit ChlorWasserstoff. Das Nämliche findet Statt, wenn man CyanKalium zu einemGemeng von Eisenmonoxyd- und Sesquioxyd-Salz in Auflösung hinzufügt.

Um aus Monocyanid den nöthigen Theil des Sesquicyanids darzustellen, entzieht man demselben etwas Eisen durch Anwendung passender Mittel, welche hauptsächlich stärkere Combustoren sind, wie Sauerstoff, Chlor; erster wirkt besonders in den Sauerstoff abgebenden Säuren, wie Mangansäure, Oxymangansäure; Salpetersäure, welche man hier aufgeführt hat, bildet andre blaue Verbindungen (s. unten!). Chlor wirkt nicht blos für sich allein, sondern auch mit Sauerstoff verbunden. Hierbei wird in der Regel etwas Cyan ganz aus den Verbindungen gedrängt, und geht dann seinen besondern Weg der Verändrung.

Sesquicyanid des Eisens liefert durch Abgabe von Cyan leicht einen blauen Körper, der aber noch weniger immer diese erste Verbindung ist, so, wenn man zu der braunen Flüssigkeit S. 72 unter Sesquicyanid erwähnt, SchwefelWasserstoff, Zinnmonochlorid, Schwefelbioxyd zufügt, auch organische Körper.

Wie wenig beständig die Mischung des blauen Körpers sei, oder wie schwer es halte, den Körper, wie er nach der ersten Darstellungsmethode etwa sich bilden könnte, wirklich von dieser Mischung zu gewinnen, zeigen nicht blos eigene Versuche, wer dergleichen unternehmen will, sondern auch die öffentlich mitgetheilten Analysen. Die beiden ausführlichen Analysen rühren von Berzelius (1) und Williamson (2) her, welche ergeben haben:

Fe	(1) 37,90	9	252	37,90	(2) 31,97	7	31,96	oder	11	32,04	32,70	
Cy	39,12	10	260	39,10	37,87	9	38,16		14	37,87	38,64	
HO	23,60	17	153	23 00	28,19	19	27,88		30	28,09	28,66	
	100,62		665	100,00	98,03		98,00			98,00	100,00	

Mit Vernachlässigung des Wassers geben diese Berechnungen die Formeln: $7FeCy + Fe_2Cy_3$ — $3FeCy + 2Fe_2Cy_3$ — $5FeCy + 3Fe_2Cy_3$.

Die Formel $Fe_7\ Cy_9$ haben Reimann und Carius für den blauen Körper festgesetzt, welcher entsteht, wenn die wässrige Auflösung der Eisenblausäure an der Luft längere Zeit stehen bleibt. Er enthält 12HO und giebt mit Wasser zusammengerieben eine scheinbare Auflösung, welche ohne augenblicklich einen Absatz zu bilden sich kochen lässt, auch durch die Filter hindurchgeht, aber bei mehrtägigem Stehen den ursprünglichen Körper absetzt.

Es sind noch in grosser Anzahl Angaben vorhanden, wieviel Eisensesquioxyd beim Verbrennen des Cyanblaus als Rückstand bleibe; ältere verdienen deshalb gar keine Berücksichtigung, weil durch spätere Untersuchung sich herausgestellt hat, dass es mit der grössten Mühe nur gelinge, das Cyanblau rein von Cyaneisen Kalium und mit einem bestimmten Wassergehalte zu erhalten. So sind 46, 48, 50, 52% Eisenoxyd angegeben worden. Berzelius fand 55% und stimmt hierin mit Proust und Porrett überein; in einem noch stärker getrockneten Blau fand Berzelius 58 bis 60%. Diese Verschiedenheit der Angaben ist aber offenbar nicht blos in dem verschiedenen Feuchtigkeitszustande, sondern auch in andern Beimischungen zu erklären. Ohne also ausserdem noch das Cyan in einem Blau bestimmt zu haben, kann man aus dem blossen Eisengehalte durchaus nicht auf seine wesentliche Zusammensetzung schliessen. Das als Farbematerial im Handel vorkommende s. g. Berlinerblau enthält ausser den genannten Beimengungen in der Regel auch noch ziemlich viel Alaunerde (auch Magnesia der Angabe nach), manche Sorten auch Gummi oder Leim. Ein sehr reines Cyanblau kommt unter dem Namen Pariser Blau vor.

Das getrocknete dunkelblau, in Stücken fast schwarz, auf dem Bruche kupferartig aussehende Cyanblau ist sehr spröd, ausserordentlich abfärbend, geruch- und geschmacklos, und nicht giftig. Es hat grosse Flächenanziehung zum Wasser, hält sich in demselben lange schwebend, ohne sich wirklich aufzulösen, und enthält in lufttrocknem Zustande sehr viel Wasser zurück,

wie aus obigen Angaben hervorgeht. Dieses Wasser kann es sogar ohne Zersetzung nicht abgeben: das bei 135° im Vacuum getrocknete, vielleicht schon etwas zersetzte Blau hält nach Berzelius noch 14,47% Wasser, wenn man die daraus erhaltenen 60,14% Eisensesquioxyd auf ein Blau von angegebener Mischung ($Fe_9 Cy_{10}$) berechnet, was 85,53 gäbe; das Wasser betrüge dann $9^2/_3$ Aequ. (88 auf 9 $\times$ 28 Eisen). Man könnte aber auch auf den Gedanken kommen, eben weil das Wasser nicht ohne Zersetzung des Blaus austreibbar ist, sei dasselbe nur in seinen Elementen zugegen, und der Körper bestehe aus CyanWasserstoff und Eisenoxyden, wornach statt 14,49 Wasser oder $9^2/_3$ Aequiv. 14,95% oder 10 Aequiv., und statt 60,14% Eisensesquioxyd 59,80 sich ergeben müssten. Allein der angegebene Grund zur Annahme von CyanWasserstoff ist doch zu schwach; denn bei Sauerstoffsalzen finden wir etwas ganz Aehnliches, indem das künstliche Carbonat, das Nitrat von Magnesia und andre Salze mehr auch ohne Wasser nicht herstellbar sind. — Nimmt man statt Fe_9Cy_{10} für dieses reine Cyanblau Fe_7Cy_9 an, so könnten die oben erwähnten Wassermengen etwa (bei 14% Aequ.) $7^2/_3$ Aequ. oder (bei 25% Aequ.) 16 oder (bei 28% Aequ.) 18 Aequiv. ausmachen: man hat 12 und 15 Aeq. angegeben.

Das Cyanblau ist in Weingeist und Aether unlöslich, wohl aber in einer concentrirten Auflösung von Oxalsäure und von neutralem weinsaurem Ammoniak. (Dieser Auflösungen sind in Anwendung gekommen, als blaue Tinten.) Desgleichen vertheilt sich das Cyanblau in einer Auflösung von Blutlaugensalz so fein und gleichmässig, dass man von einer wahren Auflösung sprechen könnte. Man hat daher als ein CyanBlau eigenthümlicher Art ein solches mit gelbem Blutlaugensalz mechanisch verbundenes aufgeführt, unter dem Namen *lösliches Cyanblau* (von Berzelius und von Robiquet). Die Flüssigkeit oder vermeintliche Lösung geht zwar durch zwei- und dreifaches Filter ohne anscheinende Verändrung hindurch aber bei vier- und fünffachem Filter wird doch die Flüssigkeit blässer in Farbe und lässt man eine sehr dünne Auflösung längere Zeit (ein Viertel- oder Halbjahr) ruhig stehen, so setzt sich ein blauer Körper ab, während die Farbe der Flüssigkeit durch Grün in Gelb übergeht. Nimmt man nun noch dazu, dass sich niemals an einem solchen Körper ein bestimmtes chemisches Verhältniss auffinden liess, so wird man wohl zur Ueberzeugung gelangen, dass lösliches Cyanblau eine selbstständige Verbindung nicht sei.

Das lufttrockne Blau verliert bei vorsichtigem Erhitzen in verschlossenen Gefässen nach den Angaben von Berzelius, auch von Williamson, neben Wasser CyanWasserstoff, anfangs wohl allein, später mit Ammoniak vereinigt; nach diesem kommt kohlensaures Ammoniak. Ausserdem haben Einige noch braunes Oel, Kohlenoxyd, KohlenWasserstoff u. a. m. angegeben, was wohl von zu rascher Erhitzung oder von Verunreinigungen abhängig gewesen sein mag. Der Rückstand entzündet sich, wenn er noch warm der Luft ausgesetzt wird: Berzelius führt ihn als ein Kohlenstoff-Eisen auf und zwar als Sesquicarburetum ferri. Doch an einer solchen Verbindung mit Kohlenstoff muss man zweifeln. Denn es wird, wie bemerkt, CyanWasserstoff und Kohlensäure entwickelt, wodurch auf jeden Fall mehr Kohlenstoff fortgeht, als blos $6^1/_2$ Aequiv. aus jener Verbindung $= Fe_9Cy_{10}$. Es ist der Stickstoffgehalt in diesem Rückstande fast ganz übersehn worden;

Thaulow hat ihn nachgewiesen, allein die Angaben über sein Paracyan, sowie über die flüchtigen Producte der Erhitzung des Cyanblaus scheinen zu wenig sicher zu sein, um darauf fussen zu können. — Beim Erhitzen an der Luft bemerkt man auch Entwicklung von Cyan oder CyanWasserstoff, später von Ammoniak, was höchst wahrscheinlich mit Kohlensäure verbunden auftritt; ist das Cyanblau hierbei immer mehr und mehr ausgetrocknet worden, so fängt es sehr leicht Feuer und verglimmt zu Eisensesquioxyd. Letzteres soll sich nach Williamson schon sehr früh bilden, nämlich sowie CyanWasserstoff sich zeigt; dann müsste Wasserzersetzung eintreten und der Zutritt der Luft wäre nicht nöthig zur Bildung von Eisensesquioxyd. Man sagt, dass auch die dem Wasser adhärirende Luft das Cyanblau verändere, und ausser Eisensesquicyanid Paracyan bilde. Dass reines Wasser keine oder nur eine äusserst geringe Wirkung ausübe, ist ausser Zweifel gesetzt. — Nach Chevreul entwickelt das Cyanblau im Vacuum dem Lichte ausgesetzt, Cyan oder CyanWasserstoff, und wird entfärbt, erlangt aber bei Zutritt von trocknem Sauerstoffgas sogleich seine Farbe wieder, wobei sich Eisensesquioxyd bildet.

Die Einwirkung von Chlor, Brom und Iod, sowie vom Schwefel ist sehr wenig oder gar nicht studirt.

Kalium mit Cyanblau gelind erhitzt verbrennt mit ziemlichem Glanze, wohl zum Theil durch das nicht austreibbare Wasser, und giebt unter Ausscheidung von metallischem Eisen CyanKalium, dessen Auflösung in kaltem Wasser mit ChlorWasserstoff viel CyanWasserstoff ausgiebt, und sich nur wenig blau färbt; mit Eisensesquichlorid liefert die angesäuerte Flüssigkeit sogleich einen blauen Niederschlag. Das metallische Eisen löst sich unter reichlicher Wasserstoffentwicklung nicht vollständig in Salzsäure auf, es bleibt ein schwarzer flockiger Körper (Kohle). Natrium wirkt ebenso; der wässrige Auszug giebt, wie beim Kalium, bei gehörigem Uebermaass des Natriums mit Eisensesquichlorid kaum eine blaue Färbung. Bei unzureichendem Kalium oder Natrium wird der schwarze Rückstand nach der wässrigen Extraction mit ChlorWasserstoff blau.

Eisen und Zinn färben das Blau unter Wasser weiss: besonders die Wirkung des letztern ist merkwürdig, da der weisse Körper Eisenmonocyanid sein soll, von einer Anziehung aber des Zinns zum Cyan soviel wie Nichts bekannt ist; man müsste also Wasserzersetzung annehmen, welche aber auch kaum zu rechtfertigen ist.

Sehr viele Oxyde geben Sauerstoff an Bestandtheile des Cyanblaus ab, so Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure, Bleihyperoxyd. Salpetersäure erzeugt Eisensesquioxyd; über die andern Producte ist man nicht gründlich unterrichtet; doch weiss man, dass auch hier Nitrocyanid (natürlich von Eisen) gebildet wird. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt mit Cyanblau in der Kälte ohne Entwicklung von CyanWasserstoff eine weisse kleisterartige Verbindung, die durch Wasser zersetzt wird und wieder Cyanblau giebt; beim Erwärmen entwickelt sich anfangs CyanWasserstoff; bei weiterem und stärkerem Erhitzen kommt Schwefelbioxyd zum Vorschein, also muss Sauerstoff auf das Blau übergehen. Bleihyperoxyd bildet Eisensesquioxyd neben CyanEisenBlei. Silberoxyd erzeugt Eisenoxydoxydul und Silbercyanid. Aehnliche Wirkung hat salpetersaures Silberoxyd: es entsteht Eisensesqui-

oxyd und CyanSilber. Quecksilberoxyd liefert mit Cyanblau Eisenoxydoxydul und Quecksilbercyanid; auch mit Quecksilberchlorid gekocht giebt es Quecksilbercyanid, Eisen findet sich nur in kleiner Menge in Auflösung; wird es aber mit salpetersaurem Quecksilbersemioxyd gekocht, so geht sehr viel Eisen in Auflösung, natürlich neben Quecksilbercyanid.

Die Alkalien, sowie Magnesia, scheiden aus dem mit Wasser vermengten Cyanblau mehr oder weniger reines Eisensesquioxyd aus, während in der Flüssigkeit s. g. eisenblausaure Salze der resp. Basen (Cyanoferrite) sich vorfinden. Auch die kohlensauren Salze der genannten Basen üben die gleiche Wirkung aus.

Ammoniak hat sehr schwache zersetzende Kraft, das Cyanblau wird dadurch nur unvollständig zersetzt; der Rückstand giebt mit Säuren wohl immer Cyanblau. Im frischen Zustande verbindet sich das Blau mit Ammoniak; Monthiers stellt dafür die Formel $3H_3N + Fe_7Cy_9 + 9HO$ auf. Die Verbindung besitzt eine blaue, etwas ins Violette spielende Farbe, ist pulverförmig und hält das Ammoniak mit grosser Kraft zurück, so dass selbst bei 160° noch nichts davon ausgetrieben wird; dahingegen soll schon bei 100° etwas CyanWasserstoff entwickelt werden; mit Quecksilberoxyd zersetzt sie sich erst bei höherer Temperatur; beim Glühen, sowie bei Behandlung mit den Alkalien verhält sie sich wie reines Cyanblau, nur wird das Ammoniak entbunden; gegen starke Säuren findet man angegeben, verhalte sich die Verbindung beständiger als das Cyanblau selbst; in weinsaurem Ammoniak löst sich diese Verbindung nicht auf, wodurch sie von reinem Cyanblau augenfällig sich unterscheidet.

ChlorWasserstoff in concentrirter wässriger Lösung wirkt in der Kälte wenig auf das Cyanblau ein, doch wird Eisensesquioxyd ausgezogen, und es soll bei sehr viel Salzsäure endlich Eisenblausäure (CyanEisenWasserstoff) übrig bleiben; in der Wärme wird CyanWasserstoff entbunden. Hat der ChlorWasserstoff in geringer Menge oder nur kurze Zeit eingewirkt, so erzeugt das heller gewordene Blau mit Aetzkali gelbes Eisensesquioxyd, statt vorher braunes zu geben.

SchwefelWasserstoff färbt das Blau langsam schmutzig weiss; der Körper soll jetzt Eisenmonocyanid sein oder ein Gemeng von diesem und Schwefel, und in der Flüssigkeit wird CyanWasserstoff angegeben. Schon oben ist einmal erwähnt, dass Cyanblau in SchwefelWasserstoffWasser nur weiss wird, wenn es Alkali enthält. In SchwefelWasserstoffgas färbt sich Kali freies Cyanblau bis etwa 120° erhitzt hellblau, weisslich und endlich schwarz; es sublimirt kohlensaures Ammoniak und am Ende der Glasröhre sammeln sich gelbe Tröpfchen von SchwefelWasserstoffAmmoniak; dem Geruche nach muss sich auch SchwefelcyanWasserstoff bilden; der schwarze Körper löst sich in Salzsäure unter rascher Entwicklung von SchwefelWasserstoff und mit Zurücklassung von flockigem Kohlenstoff auf.

SchwefelAlkalimetalle, besonders die Pentasulphide, bilden SchwefelcyanMetalle neben SchwefelEisen.

Das *zweite,* in obiger Reihe *dritte* Cyanblau, $3FeCy + Fe_2Cy_3$ (Turnbull's Blau), konnte erst mit Sicherheit dargestellt werden, als man das SesquicyanEisenKalium (rothes Blutlaugensalz) kennen gelernt hatte. Denn die bestimmteste Darstellung besteht immer in Fällung eines Eisenmonoxyd-

salzes oder des Eisenmonochlorids durch genanntes Cyansalz (3 KaCy + Fe_2Cy_3 mit 3 FeCl oder 3 $FeOSO_3$ giebt 3 KaCl oder 3 $KaOSO_3$ und 3 FeCy + Fe_2Cy_3). Statt der Kaliumverbindung hat man auch SesquicyanEisen-Wasserstoff (3 HCy + Fe_2Cy_3) angewendet. Nach Williamson geht der grüne Körper, welcher bei Einwirkung von Vitriolöl auf SesquicyanEisen-Kalium sich ausscheidet, bei weiterm Erhitzen unter Bildung von Ammoniak in ein Cyanblau über, was zwar ein eigenthümliches sein soll, aber den Angaben über seine Zusammensetzung nach wirklich mit den nach der ersten Methode gewonnenen übereinkommt. — Aber auch mit MonocyanEisen-Kalium lässt sich das gleiche Blau darstellen, wenn man nur damit Mono- und Sesqui-Oxyd oder -Chlorid von Eisen in passender Mischung fällt; denn aus FeCl, Fe_2Cl_3 nnd 2 (2 KaCy + FeCy) entstehen 3 FeCy + Fe_2Cy_3 und 4 KaCl. Endlich lässt sich erwarten, dass man durch Reduction von Sesquicyanid des Eisens oder durch Oxydation des Monocyanids diese Verbindung werde bilden können, wenn auch bei Weitem nicht so sicher, wie durch die meisten obigen Methoden.

Dieses Cyanblau ähnelt dem ersten im Aeussern auf das Täuschendste; vielleicht kann man sagen, hat es eine etwas dunklere Farbe. Es gleicht dem ersten Cyanblau auch in Hinsicht der Anziehung zum Wasser und zu CyanEisenKalium, und zwar nimmt man hier SesquicyanEisenKalium an; aus diesen Anziehungen ist auch wieder die nicht vollständige Uebereinstimmung der Formel mit dem Versuche zu erklären. Williamson giebt in einem fast kalifreien Blau an:

Fe	34,50	33,4	also	4	140	34,65
C	17,45	17,4		12	72	17,82
N				6	84	
HO	28,05	27,1		12	108	26,74
					404	

In einem lufttrocknen kalihaltigen Blau fanden Wöhler und Völckel:

Ka	5,28	also	1	39,2	5,12	3	117,6	5,35	3	117,6	5,02	
Fe	25,59		7	196,0	25,61	20	560,0	25,48	22	616,0	26,27	
Cy	33,69		10	260,0	33,98	28½	741,0	33,73	30	780,0	33,27	
HO	35,44		30	270,0	35,29		1418,6	64,56		1513,6	64,56	
	100,00			765,2	100,00							

Die beiden ersten Berechnungen geben mit Vernachlässigung des Wassers

entweder: (3 KaCy + Fe_2Cy_3) + 9 FeCy + 5 Fe_2Cy_3,

oder: (2 KaCy + FeCy) + 5 FeCy + 4 Fe_2Cy_3,

oder: (3 KaCy + Fe_2Cy_3) + 4½(2 FeCy + Fe_2Cy_3).

Die letzte Berechnung ist nach der von Wöhler und Völckel aufgestellten Formel

(3 KaCy + Fe_2Cy_3) + 4 (3 FeCy + Fe_2Cy_3)

ausgeführt. Die Abweichungen der Berechnungen vom Experimente sind nach der Reihenfolge 0,31 0,11 0,68.

Beim Trocknen soll dieses Cyanblau CyanWasserstoff ausgeben, was jedoch nicht überall beobachtet worden ist. Merkwürdig ist die Zersetzung durch Aetzkali oder kohlensaures Kali oder Natron: es scheidet sich nämlich unter Bildung von MonocyanEisenKalium Eisenoxydoxydul (FeO +

Fe_2O_3) aus, was sich leicht berechnet, denn 3 FeCy + Fe_2Cy_3 mit 4 KaO erzeugen 4 KaCy + 2 FeCy neben FeO + Fe_2O_3, was die Umkehrung der einen Entstehungsweise des Blaues ist. Das Eisenmonocyanid muss also grössere Beständigkeit und stärkere Verwandtschaft zu CyanKalium als Eisensesquicyanid besitzen, während im Verhältniss zum Silbercyanid das Umgekehrte Statt zu haben scheint.

Die *dritte*, in obiger Aufstellung S. 76 *erste Verbindung* der beiden Eisencyanide weicht von den betrachteten Verbindungen durch die Farbe ab, sie ist grün. Pelouze, der Entdecker, hat folgendes über die Darstellung angegeben. Man behandelt ein CyanEisenKalium in Auflösuug mit überschüssigem Chlor, bringt die nach ChlorCyan, CyanWasserstoff und Chlor (wohl ChlorWasserstoff und Cyan?) durchdringend riechende Flüssigkeit zum Sieden, und kocht das grüne, leichte Pulver, was sich ausscheidet, zur Entziehung von Eisensesquioxyd und zur Zerstörung von etwa vorhandenem Cyanblau, mit dem 8 bis 10fachen Gewichte concentrirter Salzsäure, bis endlich eine kleine Menge von abfiltrirter Flüssigkeit nicht mehr durch Wasser gefällt und blau gefärbt wird. Der grüne Rückstand wird dann wohl gewaschen und im Vacuum getrocknet. Er ist dann = FeCy + Fe_2Cy_3 + 4 HO. An der Luft wird der Körper nach und nach blau, in wenigen Augenblicken bei 180°, wo Cyan, Wasser und etwas CyanWasserstoff entwickelt wird; der Rückstand ist ein „reicher intensiver Purpur". Das Wasser beträgt, wie man sieht, auch hier so viel, dass man den Körper auch ansehen könnte = FeO + Fe_2O_3 + 4 HCy. Concentrirte Salzsäure verändert den Körper erst bei mehrstündigem Kochen. Chlor wirkt noch langsamer. Aetzkalilösung bildet unter Ausscheidung von Eisensesquioxyd Mono- und SesquiCyanEisenKalium: 6 (FeCy + Fe_2Cy_3) und 15 KaO geben 5 Fe_2O_3 und 6 (2 KaCy + FeCy) und (3 KaCy + Fe_2Cy_3). Ammoniak führt die nämliche Verbindung herbei.

Dieser dem Magneteisen analoge Körper erscheint bei verschiedenen Zersetzungen von CyanEisen haltenden Verbindungen, wenigstens nimmt man diess an.

Die vierte Verbindung der beiden Eisencyanide, 4 oder 6 FeCy + $FeCy_3$ ist der gelbrothe Körper, den Fresenius neuerlich genau untersucht und für reines Monocyanid angesprochen hat. Was darüber bekannt ist, findet sich Seite 75 angegeben. Auch diese Verbindung hat wie die grüne von Pelouze eine Analogie in dem Verhältnisse der Componenten bei den entsprechenden Oxyden.

Ausser diesen drei Hauptverbindungen der beiden Eisencyanide könnte man noch mehre andre annehmen; allein die Sache scheint sich wie bei den Oxyden zu verhalten, es ist schwer die Selbstständigkeit der einzelnen vermeintlichen chemischen Verbindungen nachzuweisen, besonders wenn der fragliche Körper blau aussieht. Und hierzu kommt noch die besondere Schwierigkeit, die betreffenden Körper immer vollkommen oder doch wenigstens hinreichend rein darzustellen, wie aus Obigem genugsam hervorgeht. So betrachtet Williamson für eine solche chemische Verbindung der beiden Eisencyanide einen „sammtgrünen" Körper, den er bei längerem Kochen mit Salpetersäure aus der bei Einwirkung von Schwefel- oder Phosphorsäure auf MonocyanEisenKalium entstehenden weissen Masse, die man für

KaCy + 2FeCy erklärt, erhalten hat. Das mitgetheilte Mittelresultat ist leider mit einem Fehler behaftet, indem es 2,24 % Ueberschuss lieferte. Es wird nämlich angegeben:

Ka	2,06	1	39,2	2,03	1	2,00	1.	2,08	1	2,04
Fe	36,085	25	700,0	36,23	25	35,69	24	35,63	24½	35,66
Cy	50,575	37½	975,0	50,46	38½	51,03	37	51,01	37¾	51,02
HO	13,52		1714,2	88,72		88,72		88,72		88,72
	102,24									

Könnte man das Kalium vernachlässigen, so wäre den Angaben nach der Körper ohne Widerrede reines Sesquicyanid. Aber dem Kalium muss nothwendiger Weise etwas Cyan zugetheilt, also auch etwas Eisenmonocyanid angenommen werden, und diess ergiebt sich auch wie es scheint aus dem Verhalten des Körpers zu Aetzkali, womit in der Kälte Eisensesquioxyd und eine braunrothe Flüssigkeit entsteht, welche sowohl EisenMonoxyd-, als auch SesquioxydAuflösung bläut; beim Erhitzen wird noch mehr Eisen-Sesquioxyd ausgeschieden und die Flüssigkeit wird heller. Da also Cyan-Kalium und Eisenmonocyanid in jenem grünen Körper anzunehmen waren (die Zulänglichkeit der Versuche vorausgesetzt!), so hätte man als nächste Bestandtheile KaCy, 2FeCy, 23 Fe_2Cy_3 zu betrachten. Der Körper wäre demnach in der Hauptsache doch Eisensesquicyanid. Man hat darin 5 Aequ. Eisen und 7 Aequ. Cyan angenommen und dann erhielte man als rationelle Formel FeCy + 2 Fe_2Cy_3, oder die Verbindung Pelouze's mit der doppelten Menge Eisensesquicyanids. Diese Annahme war jedoch schon in Rücksicht auf die angegebenen Werthe grundlos, da die Berechnung nach der aufgestellten Formel auf 37,555 Eisen sich 48,82 Cyan ergiebt! das Kalium ist hier in äquivalenter Menge dem Eisen zugelegt.

Aber die ganze Untersuchung ist durch Playfair's Nachweis der Nitrocyanidsalze beträchtlich zu modificiren. Der Gegenstand der Untersuchung enthält nämlich Nitrocyanid, worauf schon die dunkle Färbung der alkalischen Flüssigkeit, wohl auch die Ausscheidung von Eisensesquioxyd beim Kochen derselben, aber vor Allem der Gang der Gewinnung hinführen muss. Von der Gegenwart des Nitrocyanids überzeugt man sich leicht, wenn der Körper mit kohlensaurem Natron in Auflösung aufgekocht und zur abfiltrirten Flüssigkeit SchwefelWasserstoff hinzugefügt wird, wo die charakteristische blaue oder violette Färbung augenblicklich und sehr stark eintritt. Mit Rücksicht aber auf diesen hinzugekommenen Umstand die ganze Untersuchung zu wiederholen, wird wohl selten Jemand sich angezogen fühlen, wenn besonders nach wiederholten Bestrebungen in mehr als einem Versuche ein gleichförmiges Product zu erhalten, die Vergeblichkeit derselben sich herausstellt.

Das Gleiche gilt von einem schön violetten Producte, was Williamson *FerridCyanEisenKalium* genannt hat, L. Gmelin aber nach dem fast komischen, nicht eben nützlichen Nomenclaturprinzipe Laurent's unter dem abenteuerlichen Namen aufführt: *Prussümert-Prussemertepat.* Es ward erhalten, als man den gewöhnlichen weissen Rückstand von der üblichen Darstellung der Blausäure mit Wasser, dem $^1/_{20}$ Salpetersäure zugesetzt war, unter beständigem Umrühren erwärmte; wenn die Entwicklung von Stickstoffbioxydgas zu lebhaft ward, entfernte man das Gefäss vom

Feuer. War die Einwirkung der Salpetersäure zu stürmisch geworden, so gab Aetzkali mit dem Producte dann nicht mehr Eisensesquioxyd, sondern OxydOxydul, und in der Flüssigkeit fand sich SesquicyanEisenKalium (oder vielmehr NitrocyanidEisenKalium?) nicht allein blos salpetersaures Kali. Es muss sehr schwer sein, genau das nämliche Resultat zu erhalten; dem Verf. ist es nie gelungen.

Der Körper ist schön violett, fast ohne Kupferglanz, in Wasser suspendirt grün. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht eine grüne Substanz, welche als Pelouze's Cyangrün angesprochen wird. Mit Aetzkali liefert die Substanz MonocyanEisenKalium unter Ausscheidung von 25,5 Eisensesquioxyd. Mit MonocyanEisenKalium erhitzt wird SesquicyanEisenKalium (mit etwas Nitrocyanid!) gebildet; mit überschüssigem gelbem Blutlaugensalz längere Zeit erhitzt, wird das Unlösliche blassblau und enthält dann $1^1/_2$ soviel Kalium, als das angewandte Cyanblau.

Williamson fand in einem solchen Blau, bei 100° getrocknet im Mittel mehrer Analysen:

Ka	10,75	2	78,4	10,65	2	11,27
Fe	32,45	8½	238,0	32,36	8	32,21
C	21,11	26	156,0	21,22	24	20,71
N		13	182,0	24,76	12	24,16
HO	11,41	9	81,0	11,01	9	11,65
			735,4	100,00		100,00

Die letzte Berechnung ist die von Williamson, und weicht vom aufgeführten Mittelresultate um 0,64 und 0,73 ab, die erste dagegen nur um 0,39 und 0,21 ab. Die auf die letzte Berechnung gebaute Formel oder basirte Vorstellung und Zusammenlegung ist: KFe_2Cy_3, Fe_2Cy_3 = $(KaCy + 2FeCy) + Fe_2Cy_3$, d. i. rothes Blutlaugensalz, in welchem $^2/_3$ des CyanKaliums durch Eisenmonocyanid ersetzt ist oder das III Cyanblau, in welchem $^1/_3$ CyanEisen durch CyanKalium ersetzt ist (daher von Williamson *FerridcyanKalium* genannt!). Nach der ersten Berechnung wäre die einzige Zusammenlegung der Elemente: 4 KaCy, 7 FeCy, 5 Fe_2Cy_3, was die weitere Zusammenlegung zu 2 (2 KaCy + FeCy) + 5 (FeCy + Fe_2Cy_3) zuliesse. Noch näher dem Versuchsresultate käme die Formel: 3 (3 KaCy + Fe_2Cy_3) + 8 (2 FeCy + Fe_2Cy_3); denn hiernach ergeben sich die Zahlen: 10,72 Ka, 32,35 Fe, 21,13 C, 11,08 HO. — Ehe irgend ein positives Urtheil über die Zusammensetzung dieses Blaus gefällt wird, muss erst die Darstellung und Analyse wiederholt werden, namentlich mit Berücksichtigung des Umstandes, dass StickstoffBioxyd zugegen sein kann.

Es ist oben am Schlusse des Abschnittes von den Cyaniden der Silbergruppe auf ein eigenthümliches Verhältniss zwischen diesen Cyaniden selbst bei ihrer gegenseitigen Verbindung, von welcher man jetzt als von einer zweifellosen Sache spricht, hingewiesen worden. Auf ein solches stossen wir an dieser Stelle von Neuem. Man nimmt an, dass das Cyanid, welches aus der Basis eines Cyansalzes (HCy, KaCy, NaCy u. a.) durch doppelte Wahlverwandtschaft entsteht, auch in die Stelle dieser Basis in die neue Verbindung eintrete, was ja Alle, welche die zu Grunde liegende Ansicht von der Zusammensetzung der Doppelcyanide beibehalten, unbedenklich thun,

z. B. wenn aus 2KaCy + FeCy entsteht 2PbCy + FeCy, 2 NiCy + FeCy, 2CdCy + FeCy, 2HgCy + FeCy, 2AgCy + FeCy, oder aus KaCy + NiCy wieder PbCy + NiCy, FeCy + NiCy oder gar wenn aus 3KaCy + Co_2Cy_3, 3KaCy + Mn_2Cy_3, 3KaCy + Cr_2Cy_3 sich erzeugt 3AgCy + R_2Cy_3, 3NiCy + R_2Cy_3, 3FeCy + R_2Cy_3. Ueber die Stellung der Sesquicyanide von Kobalt, Mangan und Chrom kann man kaum in Zweifel sein: es giebt wohl nicht eine Verbindung, in welcher man dieselben in einer andern Lage als in der der Säuren gesehen hätte. Anders verhält es sich mit dem Eisensesquicyanid. Zwar sind die meisten Verbindungen desselben von völlig gleicher Art, wie die der andern Sesquicyanide (von Co, Mn, Cr.). Indessen stösst man doch auf Verbindungen, wo man etwas Andres zu vermuthen veranlasst ist. Denn es erzeugen die Auflösungen von CyanNickelKalium und MonocyanPlatinKalium in Eisensesquioxydsalzen (allerdings noch nicht untersuchte) Niederschläge und im Fall dieselben wirklich chemische Verbindungen der resp. Cyanide wären, müsste man nach der oben aufgestellten Annahme das hier entstandene Eisensesquicyanid als basisch betrachten im Verhältniss zu den Cyaniden von Nickel und Platin, und das Gleiche gilt bei dem Niederschlage, den MonocyanEisenKalium in Eisensesquioxydsalzen hervorbringt, im Verhältnisse zum Monocyanide des Eisens. Man hätte also 2NiCy + FeCy und FeCy + NiCy, 3FeCy + Fe_2Cy_3 und 2Fe_2Cy_3 + 3FeCy. In den verschiedenen Proportionen kann die Abweichung des gegenseitigen Verhaltens nicht liegen, wenn man auch zugeben muss, dass die Masse eines Körpers bisweilen seine chemische Anziehung unterstützt, ja verändert. Sollte man aber auch diesen Betrachtungen wenig oder gar kein Gewicht beilegen, so ist ein anderes Verhalten zunächst der Cyanblaue gewiss aller Beachtung werth, nämlich wie verschieden auf die drei Verbindungen der Eisencyanide miteinander (FeCy +, $1^1/_2$ FeCy +, 3 FeCy + Fe_2Cy_3, über die vierte wissen wir zur Zeit noch zu wenig in dieser Beziehung) die Alkalien wirken: die beiden ersten liefern Eisensesquioxyd, das letzte Oxydoxydul, das erste daneben gelbes und rothes Blutlaugensalz, die beiden letzten allein gelbes. Diesen Erfolg sollte man nicht erwarten, da das Sesquicyanid nach dem Verhalten der analogen Sesquicyanide (von Kobalt, Mangan, Chrom) als ein viel stärker saurer Körper vorauszusetzen wäre als das Monocyanid, diess auch aus dem Verhalten zu den Cyaniden von Kupfer und Silber sehr bestimmt sich ergiebt; also könnte man meinen, müsse vorzugsweis vom CyanKalium Sesquicyanid angezogen und das Monocyanid durch die Alkalien zersetzt werden; aber selbst in dem Falle, wo sich SesquicyanEisenKalium bildet, geht nur $^1/_5$ des Eisens in dieses über, und da wo sich ohne Weiteres rothes Blutlaugensalz durch kreuzweise Zersetzung von Kali und Eisenmonocyanid bilden könnte (aus 3FeCy + Fe_2Cy_3), wo also eine einfache Zurückbildung statt fände, wird nur $^1/_3$ des Monocyanids, aber das ganze Sesquicyanid zersetzt. Dieser Erfolg, sowie die Zurückbildung von SesquicyanEisenKalium in MonocyanEisenKalium bei Einwirkung von Aetzkali und CyanKalium scheint entgegen dem oben erwähnten Verhalten der Cyanide vom Kupfer und vom Silber auf eine viel stärkere Anziehung zwischen Eisenmonocyanid und CyanKalium hinzuweisen, eine Anziehung, die auch in der regelmässigen Bildung einer viel grösseren Quantität von Basis, als durch irgend ein andres Cyanid sich bewirken lässt, einiger

Maassen durchblickt. Jeden Falls haben wir hier ein Verhältniss vor uns, was zwar, soweit man sieht, in anorganischen Verbindungen sich gar nicht zeigt (höchstens an einzelnen, nur sehr unvollkommen untersuchten Punkten der Schwefelsalze), was aber in organischen vielleicht eine desto grössere Rolle spielen möchte.

Die beiden *Mangancyanide* sind so unbeständig, dass sie kaum für sich bekannt sind. Das *Monocyanid*, wie es durch doppelte Affinität als Präcipitat erhalten wird, hat man graugelb, gelb, gelbweiss, blaugrün, blass röthlich weiss genannt; der Niederschlag ist voluminös und bräunt sich an der Luft sehr schnell. Das *Sesquicyanid* ist gar nicht für sich herstellbar gewesen.

Beide Cyanide meint man sind in dem Niederschlage chemisch verbunden, welchen eine Auflösung von SesquicyanManganKalium in einer Manganmonoxydauflösung hervorbringt; derselbe ist rothgelb und müsste der Entstehung nach zusammengesetzt sein nach der Formel: $3\,MnCy + Mn_2Cy_3$.

Die *Cyanide des Kobalts* verhalten sich denen des Mangans sehr ähnlich; das *Sesquicyanid* ist ebensowenig zu isoliren gewesen; das *Monocyanid* hält sich jedoch etwas besser als das vom Mangan. Es ist ein zimmetbrauner oder dunkelfleischrother Niederschlag, der 3 Aequiv. Wasser (fast 33 %) enthält, über Schwefelsäure getrocknet nur noch 2 Aequiv.; dasselbe wird noch nicht bei 100° abgegeben, sondern in verschlossenen Gefässen erst bei 280°; das so entwässerte Cyanid sieht schön blau aus. Der wasserhaltige Körper löst sich leicht in Ammoniak mit gelber Farbe auf, auch in einigen Ammoniaksalzen, nicht in verdünnten Säuren.

Beide Cyanide vereinigen sich in ähnlicher Weise miteinander, wie die des Mangans und Eisens: der Niederschlag, welchen SesquicyanKobaltKalium mit überschüssigen Kobaltmonoxydauflösungen hervorbringt, ist schön rosenroth; seine Zusammensetzung ist von Zwenger ermittelt und wird durch die Formel $3\,CoCy + Co_2Cy_3 + 14\,HO$ vorgestellt. Chlorkobalt giebt mit überschüssigem SesquicyanKobaltKalium eine dunkelfleischfarbige trübe Flüssigkeit, auch beim Kochen klärt sich die Flüssigkeit nicht und setzt auch in längerer Zeit nichts ab. Concentrirte Säuren entziehen dem ersten Producte Wasser und färben es blau; das Nämliche geschieht durch Erhitzen bis 220°; hinzukommendes Wasser führt die erste Färbung wieder herbei. Der nämliche Körper entsteht auch bei Einwirkung von Vitriolöl auf CyanKobaltWasserstoff in der Hitze, es entwickeln sich die beiden Oxyde des Kohlenstoffs nebst schwefliger Säure; in der Flüssigkeit findet man schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kobalt; setzt man dieser Auflösung vor der vollständigen Zersetzung des SesquicyanKobaltWasserstoffs Wasser zu, so fällt der nämliche Körper nieder, in welchem hier jedoch nur 12 Aequiv. Wasser angegeben werden.

Das einzige *NickelCyanid*, Monocyanid ist, frisch gefällt blass apfelgrün, getrocknet lauchgrün, hart und von muschlichem glänzendem Bruche; es enthält 19 % Wasser, was $1\frac{1}{2}$ Aequiv. beträgt und verliert dasselbe erst bei 180° bis 200°. Das wasserfreie Cyanid sieht hellbraun aus. Frisch gefällt ist das Cyanid in Ammoniak sowie in einigen Ammoniaksalzen auflöslich.

Chrommonocyanid ist ein weisser Niederschlag, der während des Auswaschens rasch in graugrünes Gemeng von Sesqui-Oxyd und -Cyanid sich verwandelt.

Das *Chromsesquicyanid* ist ebenfalls ein weisser Niederschlag, der zu blaugrauer Masse sich vereinigt. Bei Vermischung weingeistiger Auflösungen von CyanKalium und Chromchlorid ist der Niederschlag gallertartig und dunkelviolett, nach dem Trocknen schwarz, von muschlichem Bruche und blaugrauem Pulver; derselbe verliert in Wasserstoffgas bis 200° erhitzt das Wasser und schrumpft dabei stark zusammen. Das so entwässerte Cyanid löst sich in kochender Salzsäure fast vollständig auf; aus der grünen Auflösung fällt Aetzammoniak den ursprünglichen Körper. Der frische Niederschlag löst sich selbst in verdünnten und schwachen Säuren (wie in Essigsäure) mit grüner Farbe auf, auch in Chromchlorid; denn der erste Niederschlag, den eine Auflösung von CyanKalium in Chromsesquichlorid erzeugt, verschwindet beim Schütteln der Flüssigkeit wieder, der weiterhin vermehrte Niederschlag nur beim Erhitzen der Flüssigkeit, bis endlich alles Chromchlorid zersetzt ist, wo der Niederschlag nicht mehr verschwindet, ausser in überschüssigem Kaliumcyanid.

Verbindungen der Cyanide der Eisengruppe mit CyanWasserstoff. Wie bei der Abhandlung der Oxyde die Hydrate derselben bei diesen selbst in Betracht gezogen und namentlich bei den Säuren dieselben trotz der Gleichheit der Zusammensetzungsformeln von den übrigen Verbindungen mit andern Oxyden abgesondert werden; in gleicher Weise kann man auch hier verfahren und die Verbindungen der einfachen Cyanide mit CyanWasserstoff diesen selbst anschliessen. Zu solcher Anordnung dürfte man zur Zeit noch durch den Umstand sich gehalten fühlen, dass man gewohnt ist, die bezüglichen Verbindungen durch einen besondern Namen von den übrigen analogen Verbindungen abzutrennen: man nennt sie nämlich *Säuren*. Was man davon zu halten habe, ist S. 22 ff. auseinander gesetzt worden. Die einzige analoge Verbindung, die in diesen Blättern bis hier aufzuführen war, die mit Silbercyanid, ist dort bei den Salzen abgehandelt worden: im Grunde ist diess auch wohl die richtige Stelle.

Die betreffenden hierher gehörigen Verbindungen sind folgende:

$2\,HCy + FeCy.$

$3\,HCy + Fe_2C_3$ $\quad$ $3\,HCy + Co_2Cy_3$ $\quad$ $3\,HCy + Cr_2Cy_3.$

Keine dieser Verbindungen ist bis jetzt direct darzustellen gewesen; immer hat man sie durch Zersetzung eines resp. Salzes erhalten. Die erste und einzige Verbindung des CyanWasserstoffs mit einem Monocyanide dieser Gruppe, die s. g. *Eisenblausäure*, *MonoCyanEisenWasserstoff* ward durch Zersetzung des CyanEisen-Bleis oder -Kupfers ($2\,PbCy + FeCy$ oder $2\,CuCy + FeCy$) durch SchwefelWasserstoff dargestellt; beim Verdampfen des Wassers, worin man die genannten Verbindungen suspendirt und in welcher der CyanEisenWasserstoff bei der angegebenen Behandlung übergegangen ist, zersetzt sich jedoch eine grosse Menge der Verbindung, wenn man nicht durch den Gebrauch der Luftpumpe den Zutritt der atmosphärischen Luft soviel als möglich beschränkt. Daher scheidet man besser den CyanEisenWasserstoff durch Aether aus der Flüssigkeit aus, welche Methode von Posselt zuerst angegeben worden ist; darnach wird eine ausgekochte

wässrige Auflösung von MonocyanEisenKalium mit ebenfalls ausgekochter Salzsäure, nachdem beide Flüssigkeiten völlig abgekühlt sind, vermengt; aus dem Gemeng schlägt Aether den CyanEisenWasserstoff krystallinisch nieder; man reinigt die Verbindung durch wiederholtes Auflösen und Niederschlagen durch Aether, wobei die Luft soviel als möglich abzuhalten ist. Die vollständige Austrocknung wird unter der Luftpumpe bewirkt. — Zur Darstellung des *SesquicyanEisenWasserstoffs*, der rothen Eisenblausäure, hat man rothes Blutlaugensalz ($3\,KaCy + Fe_2Cy_3$) durch Weinsäure oder Kieselflusssäure zersetzt, oder auch SesquicyanEisen-Blei ($3\,PbCy + Fe_2Cy_3$) oder -Baryt durch Schwefelsäure; das Wasser, in welches hierbei auch dieser CyanEisenWasserstoff übergeht, wird durch vorsichtiges Abdampfen fortgeschafft. — Um den *SesquicyanKobaltWasserstoff* zu erhalten, ist CyanKobaltBlei oder CyanKobaltKupfer ($3\,PbCy + Co_2Cy_3$ oder $3\,CuCy + Co_2Cy_3$) in Wasser suspendirt mit SchwefelWasserstoff behandelt worden; auch hat man SesquicyanKobaltKalium durch Schwefelsäure oder Salpetersäure zersetzt und das Kalisalz durch Weingeist abgeschieden. — Und die *Chrom*verbindung entstand bei gleicher Behandlung von SesquicyanChrom-Silber mit SchwefelWasserstoff.

Der *MonocyanEisenWasserstoff*, $2\,HCy + FeCy$, ist am vielseitigsten untersucht. Derselbe wird durch Aether in schneeweissen, perlglänzenden, weichen Blättchen ausgeschieden; gewöhnlich ist es nach völligem Austrocknen ein gelbweisses oder bläulichweisses Pulver. Beim Verdampfen der wässrigen Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe sah man gelbliche, ziemlich harte Krystallwarzen entstehen; Berzelius erhielt bei freiwilliger Verdampfung einer concentrirten wässrigen Auflösung wasserhaltige, büschelförmig vereinigte, anscheinend vierseitige Säulen. Im trocknen Zustande hält sich der Körper an der Luft, nicht aber im feuchten, wo Blau (Seite 77) sich bildet (natürlich durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft); trocken erhält er sich selbst bei 100° unverändert, in höherer Temperatur aber zerfällt er ziemlich leicht in die beiden nächsten Bestandtheile, besonders schnell in einem Strome von Kohlensäure oder einem andern hier indifferenten Gase. Bei Gegenwart von Wasser entsteht Ammoniak und Kohlensäure. In Wasser ist der Körper leicht löslich, verändert sich aber bei Zutritt von atmosphärischer Luft sehr leicht und giebt Cyanblau; unter Abschluss der Luft zerfällt er ebenfalls, und zwar zunächst wie im trocknem Zustande in die beiden nächsten Bestandtheile. In Weingeist ist er auch löslich, nicht aber in Aether und wird durch letztern, wie angegeben, niedergeschlagen. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer geruchlosen Flüssigkeit auf, aus welcher, wenn Wasser zutritt, eine weisse nicht krystallinische Verbindung sich absetzt; beides, die Auflösung und der Absatz, verändert sich an der Luft, wie der reine CyanEisenWasserstoff. Iod scheint diese Wasserstoffverbindung nicht zu zersetzen, wie Chlor und Brom wirken, ist unbekannt. H. Aschoff hat die Beobachtung gemacht, dass der CyanEisenWasserstoff die schwefelsauren Salze von Kali, Natron, Ammoniak, Magnesia und die Chloride von Baryum, Strontium und Calcium beim Kochen so zersetze, dass unter Entwicklung von $^3/_4$ des CyanWasserstoffs Verbindungen von RCy mit $2\,FeCy$ entstehen, welche krystallinische Niederschläge bildeten; der mit CyanKalium zeigte sich unter dem Mikroskope in farblosen

quadratischen Krystallen, welche an der Luft unter Beibehaltung der Form sich blau färbten.

SesquicyanEisenWasserstoff, 3 HCy + Fe_2Cy_3, krystallisirt in bräunlichen Nadeln, von säuerlich herbem Geschmacke, in wenig Wasser mit brauner Farbe löslich; die verdünnte Auflösung ist gelb; sich selbst überlassen giebt sie einen Absatz von blauer Farbe und krystallinischem Ansehn, und hinterlässt beim Abdampfen in etwas zu starker Wärme einen Rückstand, der mit Wasser zu einem dunkelblauen Pulver sich aufbläht, ohne sich aufzulösen: beim Kochen der Auflösung schlägt sich ein grünes Pulver nieder, unter Entwicklung von CyanWasserstoff.

SesquicyanKobaltWasserstoff, 3 HCy + Fe_2Cy_3, erscheint in farblosen, faserigen Krystallen oder durchsichtigen glänzenden Nadeln, von starksaurem Geschmacke, welche Wasser enthalten, bei 100° getrocknet noch 1 Aequiv. und dieses bei weiterem Erhitzen nicht ohne weitergehende Zersetzung abgeben; der erst grüne, bei 250° blaue Rückstand verglimmt an der Luft zu OxydOxydul. Der Körper zerfliesst an der Luft. Die wässrige Lösung lässt sich ohne Verändrung erhitzen oder zersetzt sich nur sehr langsam. In starkem Weingeist löst sich der CyanKobaltWasserstoff leicht auf, nicht in wasserfreiem, auch nicht in Aether.

SesquicyanChromWasserstoff, 3 HCy + Cr_2Cy_3, bildet einen krystallinischen Körper, welcher Lakmus röthet.

Alle diese CyanWasserstoffVerbindungen wirken ziemlich stark auf viele Oxyde, besonders solche, deren verbrennliche Elemente Cyanbasen bilden, was beinahe ganz mit der chemischen Beschaffenheit der entsprechenden Oxyde zusammenfällt. Die Oxyde zersetzen sich mit dem CyanWasserstoff über das Kreuz, häufig selbst wenn sie mit Kohlensäure, Essigsäure und einigen andern Säuren verbunden sind. Von dieser Wirkung hängt auch die Röthung des Lakmus ab. Quecksilbermonoxyd ist blos mit Monocyan-EisenWasserstoff versucht worden; da Quecksilbercyanid nur unter gewissen Verhältnissen sich mit Eisenmonocyanid verbinden kann, so fällt hier das letztere sogleich nieder, während ersteres in Auflösung bleibt.

Verbindungen der Cyanide der Eisengruppe mit andern Cyaniden (Cyanbasen). Diesen Verbindungen nach, die man in nicht unbeträchtlicher Anzahl, namentlich vom Eisen, kennen gelernt hat, ist *das chemische Verhalten der Cyanide der Eisengruppe vorzugsweis das der Säuren*, ebenso wie bei den Cyaniden der Silbergruppe. Die Sesquicyanide möchten schon der Zusammensetzung nach wohl überall den deutlich ausgesprochenen Säuren angereiht werden, und man wird nicht lange widerstehen können, den meisten Monocyaniden dieser Gruppe in der Hauptsache die nämliche Stellung anzuweisen. Nur vom Chrommonocyanid ist nicht bekannt, dass es mit irgend einer Cyanbasis sich vereinigen könne; und wenn es bis jetzt noch nicht als Basis beobachtet worden ist, so kann man wohl unbedenklich als Grund davon den Umstand ansehn, dass man keine Versuche darüber angestellt hat. Auch die saure Eigenschaft der Monocyanide von Kobalt und Mangan ist nicht bedeutend: diese Cyanide gehen zu leicht in die resp. Sesquicyanide über. Kobaltmonocyanid löst sich zwar in wässriger Auflösung von CyanKalium leicht auf; bei Anwendung aber der zur Abdampfung nöthigen Wärme entwickelt sich Wasserstoffgas, und das KobaltMonocyanid

verwandelt sich in Sesquicyanid, indem Kalium das nöthige Cyan hergiebt und dafür auf Kosten des Wassers sich oxydirt. Manganmonocyanid wird ebenfalls leicht von einer Auflösung von CyanKalium aufgenommen, und kann aus dieser Auflösung durch die passende Menge von Säure wieder gefällt werden; die Auflösung scheint sich auch wohl in der Wärme zu erhalten, aber nicht in Berührung mit atmosphärischer Luft; hier wird Mangan in Sesquioxydhydrat ausgeschieden und so Mangansesquicyanid gebildet. Die beiden noch übrigen Monocyanide dieser Gruppe, das vom Eisen und das vom Nickel sind desto beständiger in ihren Verbindungen und verhalten sich wie ziemlich kräftige Säuren. Dieselben bilden sich, man kann wohl sagen, zum Theil vermöge der Stärke dieser Anziehung ziemlich leicht und schnell, wenn Eisen oder Nickel in metallischem Zustande oder in Oxyden, seien diese rein oder mit Säuren verbunden, oder in andern Verbrennungsproducten, mit Kaliumcyanid oder ähnlichen Cyaniden zusammenkommen; bei der Einwirkung der Metalle auf CyanKalium in wässriger Lösung ist entweder der Sauerstoff der Luft mitthätig oder es wird Wasser zersetzt. Dieselbe Anziehung hat wohl auch ihren Antheil am Gelingen der Darstellung des Blutlaugensalzes ($2 KaCy + FeCy + 3 HO$) im Grossen, welche etwa in folgender Weise vorgenommen wird.

In schmelzendes (rohes) kohlensaures Kali bringt man allmälig ein Gemeng von gerösteten oder verkohlten thierischen Abfällen (Haut, auch Leder, Klauen, Horn, Blut u. s. w.) mit Eisenfeile oder Hammerschlag oder Eisenspath und erhitzt so lange, bis alles Aufblähn, vom Entweichen verschiedener Gasarten herrührend, nachgelassen hat und die Masse ruhig fliesst. Die dickliche Masse wird aus dem gusseisernen Schmelzgefässe, was birnförmig zu sein pflegt und in schiefer Lage im Ofen liegt, herausgeschöpft und durch eine neue Beschickung ersetzt. Das Product dieses Processes, *Schmelze* genannt, wird mit kleinen Mengen lauwarmen Wassers ausgezogen, so dass Laugen von 1,148 spec. Gew. herauskommen; später wird die Masse sogar mit Wasser aufgekocht. (Die beim völligen Erschöpfen des unlöslichen Rückstandes erhaltenen schwächern Waschwässer dienen zur Behandlung der folgenden Schmelzen.) Hierbei hat man gefunden, ist der Zusatz eines Eisenmonoxydsalzes von Nutzen; man benutzt am vortheilhaftesten essigsaures Eisenmonoxyd, weil durch dasselbe das kohlensaure Kali nicht verloren geht, indem das gebildete essigsaure Kali beim Glühen sich wieder in kohlensaures verwandelt. Es kann in den wässrigen Auszügen der Schmelze auch SchwefelKalium sich vorfinden, mag dasselbe aus gegebenem schwefelsaurem Kali entstehen oder durch Wechselwirkung von CyanKalium und Schwefeleisen sich bilden. Die erhaltenen vereinigten Auszüge der Schmelze werden bei einer nicht bis 100° gehenden Temperatur bis 1,26 spec. Gew. abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt. Die Mutterlauge dieser ersten Krystalle concentrirt man bis 1,49 spec. Gew., und nachdem man jetzt unter stetem Umrühren hat abkühlen lassen, sondert man die Mutterlauge von den Krystallen und dampft sie bis zur Trockne ab; diese Masse benutzt man bei den nachfolgenden Processen wie rohes kohlensaures Kali. Die gewonnenen rohen Krystalle von Blutlaugensalz werden durch Umkrystallisiren gereinigt. — Der eigentliche Hergang bei diesem Processe ist noch nicht mit vollständiger Gewissheit ermittelt: man kann noch nicht gewiss sagen, ob

das CyanEisenKalium sich in der Schmelze schon vorfinde, oder ob es sich erst beim Auflösen bilde; für beide Meinungen sind Gründe aus der Erfahrung beigebracht worden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die doch etwas verschiedene Behandlung der Massen zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Stellen hieran ihren Antheil habe.

Aeusserst merkwürdig ist es, dass nur Kali zur Darstellung von Blutlaugensalz auf diesem Wege gebraucht werden kann; Natron, was in andern Beziehungen dem Kali so nahe steht, ist in gleicher Art und Weise angewandt, völlig wirkungslos, und wenn Gemenge von Kali und Natron zur Darstellung des Blutlaugensalzes angewandt werden, so findet sich das Natron in der letzten Mutterlauge unverändert und im Blutlaugensalze nicht die geringste Spur von Natrium.

Die Stärke der Anziehung, welche das Eisenmonocyanid zu den Cyanbasen äussert, ist nicht unbeträchtlich, wird aber gewiss weit überschätzt, und weil die übrigen Verbrennungsproducte des Eisens von gleicher Höhe bei Weitem weniger geneigt sind, mit gleichnamigen Verbrennungsproducten andrer Elemente in ähnlichem Sinne sich zu verbinden, man sich also nicht getraut, dem Monocyanide saure Eigenschaften zuzuschreiben, so ist man auf die Meinung geführt worden, es sei gar kein einfaches CyanEisen zugegen. Die Gründe für und wider diese Meinung sind oben schon S. 22 ff. im Zusammenhange mit den übrigen hierhergehörigen Thatsachen angeführt worden, und man kann demnach darauf zurückweisen. — Soviel ist auf dem Wege des Experiments erwiesen, dass die Eisencyanide vom CyanKalium durch die Cyanide der Silbergruppe, wenigstens durch Cu_2Cy, AgCy, HgCy, verdrängt werden, auch durch die Monocyanide von Palladium und Platin.

Ueber die relative Stärke der Anziehung der hierher gehörigen Cyanide zu den CyanBasen kann man wie überall auch hier Nichts mit Bestimmtheit angeben. Was sich etwa über die beiden Cyanide des Eisens in dieser Beziehung vermuthen lässt, ist S. 84 ff. angedeutet und diesen Andeutungen ist noch folgende Bemerkung zuzufügen. Die beiden bestimmten Cyanblaue, $3FeCy + Fe_2Cy_3$ und $3FeCy + 2Fe_2Cy_3$, werden durch CyanKalium unter CyanWasserstoff Entwicklung zersetzt, das erste rascher als das letzte, ersteres giebt einen gelbbraunen Rückstand, letztes einen dunkelbraunen: nirgends bildet sich auch nur eine Spur von SesquicyanEisenKalium, immer nur MonocyanEisenKalium, wobei man freilich nicht vergessen darf, dass SesquicyanEisenKalium ziemlich rasch durch CyanKalium, wie man es für gewöhnlich darstellt, in MonocyanEisenKalium umgewandelt wird.

Die Darstellung der Verbindungen der Cyanide, also die Darstellung der Cyansalze der Eisengruppe, geht meist von der des Kaliumsalzes aus, und diese gewinnt man am besten und bequemsten durch Vereinigung der resp. Elemente: die Monocyanide lässt man aber in der Regel erst aus dem Kaliumcyanid sich bilden, in dem man CyanKalium oder CyanWasserstoff und Kali mit Monochloriden oder mit Monoxyden oder deren Salze von Eisen und den andern Elementen, zusammenbringt: die entstehenden Niederschläge oder die gegebenen Oxyde lösen sich in CyanKalium mit Leichtigkeit auf, und damit ist die Darstellung bis auf die Reinigung vollendet. Die Darstellung der Verbindung des CyanKaliums mit dem Eisenmonocyanid überlässt man den Fabriken (s. S. 90); man kann dieses Cyansalz, sowie die

der übrigen Alkalimetalle und einiger andrer Elemente auch so gewinnen, dass man die blauen Körper, deren Beschreibung S. 76 ff. gegeben ist, namentlich aber das käufliche s. g. BerlinerBlau mit den ätzenden Alkalien oder resp. reinen Oxyden behandelt; auch hier ist noch eine Reinigungsprocedur nothwendig. Die Darstellung der Verbindungen der Sesquicyanide mit CyanKalium ist S. 72 hinreichend besprochen worden. Man wird EisensesquicyanKalium wohl auch bei Behandlung des Monocyansalzes mit Manganbioxyd und Schwefelsäure erhalten können. Die grösste Menge der übrigen Cyansalze der Eisengruppe wird aus dem resp. Kaliumsalze durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt, und da diese Körper fast überall in Wasser unlöslich sind, als Niederschläge erhalten; die viel weniger häufigen in Wasser auflöslichen Cyansalze werden oft am leichtesten in gleicher Art wie das Kaliumsalz aus den resp. Oxydhydraten und CyanWasserstoff dargestellt; so BaCy + NiCy in der Weise, dass man Nickelchlorid mit überschüssigem in der Siedhitze gesättigtem Barytwasser zersetzt und dem Gemenge CyanWasserstoff in einem kleinen Ueberschusse zufügt. Diese Methode ist jedoch nicht überall versucht, aber auch nicht viel hierher gehörige Cyansalze überhaupt dargestellt, wie aus obiger allgemeiner Uebersicht sich ergiebt. Auch mittels der S. 87 ff. angeführten s. g. Wasserstoffsäuren lassen sich eine grosse Menge der resp. Cyansalze erzeugen.

Ueber die Zersetzungen der Cyansalze der Eisengruppe ist man nicht überall unterrichtet, und nicht gleichmässig genug.

Wie das Licht auf die Salze dieser Gruppe einwirke, ist keineswegs allgemein untersucht; man weiss, wie es scheint, nur Etwas von dessen Wirkung auf Monocyan EisenKalium. Hier wird nach einiger Zeit Eisensesquioxyd gebildet und CyanWasserstoff, während das Salz alkalische Reaction annimmt; besonders leicht sind diese Wirkungen in der Auflösung zu bemerken. Nach sehr langer Einwirkung des Lichtes, besonders des directen Sonnenlichtes, unter Zutritt der atmosphärischen Luft, soll das Salz nicht mehr in gewöhnlicher Weise, in quadratischen Tafeln, krystallisiren, sondern nur in dendritischen, moosartigen Massen auswittern. Ganz besonders wird das Salz bei sehr grosser Vertheilung, also wie es durch Weingeist niederfällt, sich verändern müssen. — Rothes Blutlaugensalz setzt langsam aus seiner Auflösung im Sonnenschein einen braunen Körper ab und bläut nun Eisensesquichlorid; man hat bei dieser Verändrung einen schwachen Geruch nach CyanWasserstoff bemerkt.

Die Electricität ist blos auf CyanEisenKalium angewendet worden: man hat gesehen, dass am negativen Pole Kali, am positiven CyanWasserstoff und ein blauer Körper sich ansammelt; war der positive Pol von Kupfer, so wird die bekannteste Verbindung von CyanKupfer und Eisenmonocyanid (2CuCy + FeCy) gebildet; war an der Stelle des Kupfers Blei vorhanden, so entsteht die analoge Verbindung von Blei (2PbCy + FeCy).

Einige wenige dieser Salze zersetzen sich, wie man sehr häufig sagt, von selbst, bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, unter Zutritt der atmosphärischen Luft, im feuchten oder aufgelösten Zustande. Wegen absoluter Schwäche der Anziehung der Bestandtheile zersetzen sich wohl zunächst fast alle Verbindungen des CyanWasserstoffAmmoniaks mit Cyaniden dieser Gruppe. Aus der Verbindung mit MonocyanEisen dunstet dasselbe

beim Aussetzen an die Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur ab, rasch bei 40°; auch beim Kochen der wässrigen Auflösung entweicht es; das SesquicyanEisen WasserstoffAmmoniak verliert bei 100° in 6 Stunden nur 2°/₀ und hinterlässt dann beim Wiederauflösen ein Cyanblau, bei stärkerem Erhitzen giebt es unter Verknistern einen Rückstand von Kohle und Eisenoxyd; die wässrige Lösung desselben Cyansalzes giebt bei längerem Stehen an der Luft einen blauen Niederschlag. Beim vorsichtigen Erhitzen des CyanNickel-WasserstoffAmmoniaks hinterbleibt zunächst reines CyanNickel, und die Auflösung dieses Salzes zersetzt sich ganz wie die entsprechende Monocyan-EisenVerbindung. Ganz in gleicher Weise verhält sich die Verbindung des Chromsesquicyanids. Die ohne Wasser nicht darstellbare Verbindung des CyanWasserstoffAmmoniaks mit Kobaltsesquicyanid entwickelt schon bei 225° neben CyanWasserstoffAmmoniak auch kohlensaures Ammoniak und hinterlässt einen blauen Körper, der bei stärkerer Erhitzung unter Feuererscheinung schwarzes „KohlenstoffKobalt" liefert. — Ebenso leicht zersetzt sich die Verbindung des CyanQuecksilbers mit Eisenmonocyanid: das erste geht in Auflösung, das letztere bleibt ungelöst liegen und verändert sich nach seiner oben angegebenen Weise bei Zutritt der Luft. Aehnlich verhält sich die Verbindung von CyanQuecksilber mit Eisensesquicyanid, nur dass hier noch CyanWasserstoff unter den Zersetzungsproducten sich bemerklich macht. Die Zersetzungen, welche der Niederschlag von MonocyanEisen-Kalium in Silbersolution erleidet, sind verschieden, je nachdem bei der Fällung das Cyansalz oder das Silbersalz vorherrscht. Der blassgrüne Niederschlag, welchen MonocyanEisenKalium in einer Kobaltauflösung erzeugt, färbt sich bei abgehaltener Luft nach und nach röthlich grau, bei vorsichtiger Entfernung des meisten Wassers dunkelgrün. — Die Auflösung der Alaunerde in Eisenblausäure wird bald unter Ausgabe von CyanWasserstoff verändert: es setzt sich ein hellblauer Körper ab. — Die Niederschläge, welche MonocyanEisenKalium in Uran- und ChromMonoxydsalzen, in Kupfersemioxydlösung, in den Auflösungen von Quecksilbersemioxydsalzen, von beiden Zinnchloriden, sowie in Wismuthauflösung erzeugt, verändern sich mehr oder minder schnell an der Luft, zunächst wohl durch Verändrung des nicht fest gebundenen Eisenmonocyanids oder auch des vielleicht nur momentan bestehenden andern Cyanids, manche gewiss auch, wenn die Luft nicht zutritt. — Die Auflösung von Manganmonocyanid in CyanKalium, in welcher Flüssigkeit jeden Falles eine chemische Verbindung anzunehmen ist, lässt bald an der Luft Sesquioxydhydrat niederfallen, während in der Flüssigkeit SesquicyanManganKalium sich vorfindet. Aber auch dieses Salz verändert sich in Auflösung an der Luft, es scheidet sich weiteres Mangansesquioxydhydrat aus und die Flüssigkeit trübt sich daher. Diese Veränderungen gehen in der Wärme rascher vor sich. Die Krystalle dieses Sesquicyansalzes ($3\,KaCy + Mn_2Cy_3$) werden durch Wasser und Weingeist zersetzt und lassen sich nur mit CyanKalium in Wasser auflösen. — Der Niederschlag, welchem CyanNickelKalium in Eisenmonoxydsalzen erzeugt, wird mit der Zeit blau. — Der anfangs weisse Niederschlag, welchen SesquicyanChromKalium in Quecksilbersemioxydsalzen erzeugt, färbt sich erst braun, dann immer dunkler und dunkler und es bleibt endlich ein Gemeng von Cyanchrom und wenig Quecksilber zurück.

Dass erhöhte Temperatur, stärkere Hitzegrade mancherlei Veränderungen in den hierher gehörigen Salzen herbeiführen werden, ist nach dem Verhalten der einfachen Cyanide schon zu erwarten. Es lässt sich die Zusammenstellung der hierher gehörigen Beobachtungen kaum von denjenigen Verändrungen ganz scharf trennen, welche bei gewöhnlicher Temperatur eintreten und es finden sich daher oben schon einige Beobachtungen (über das Verhalten der Verbindungen der Cyanide dieser Gruppe mit CyanWasserstoffAmmoniak), welche vielleicht auch hier ihre Erwähnung hätten finden können. Was die übrigen Cyansalze betrifft, so zersetzen sich in der Hitze die Cyanide der Alkalimetalle schwieriger, besonders bei Abhaltung der Luft, während die Cyanide des Eisens und der übrigen Elemente dieser Gruppe eher zerstört werden und zwar nach den (Seite 73) mitgetheilten Erfahrungen. Sind an der Stelle der Alkalimetalle andre Cyanide enthalten, so zersetzen sich diese mit denen des Eisens und der übrigen hierher gehörigen Elemente, gleichzeitig und gleichmässig. Bei Zutritt der Luft verbrennt das Cyan, und die damit verbundenen Elemente bleiben, wenn sie nicht flüchtig sind, entweder als reine Oxyde oder als kohlensaure Salze (Alkalien) zurück, Silber anscheinend in metallischem Zustande. Wasser, was chemisch gebunden sich vorfindet, wird in der Regel bei mässiger Temperatur ausgetrieben; wenn diess aber nicht möglich ist, oder wenn die wasserfrei darstellbaren Cyansalze im wasserhaltigem Zustande sogleich hinreichend stark erhitzt werden, so treten die Modificationen in den Zersetzungen durch die Wasserelemente ein, so wie sie schon angegeben worden sind (vergl. S. 73). Sehr specielle Angaben hat man über das Verhalten der Verbindungen des CyanKaliums mit den Eisencyaniden im Feuer. Bei Abwesenheit des Wassers kommt das MonocyanEisenKalium kurz vor dem Glühen in Fluss und entwickelt langsam Stickstoff, während CyanKalium mit dem Eisen und dem Kohlenstoff des zersetzten Cyans zurückbleibt. Man spricht hier sehr häufig von einer chemischen Verbindung von Kohlenstoff und Eisen. Bei Gegenwart von Wasser wird dieses mit einer Portion von Cyan zersetzt, es entwickelt sich Kohlensäure und Ammoniak mit CyanWasserstoff; und wenn auch das Kalium wie im ersten Falle zum Theil als Cyanid zurückbleibt, so kann von der nämlichen chemischen Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff, die man im ersten Falle mit oder ohne Grund annimmt, nicht leicht die Rede sein. Beim Erhitzen des SesquicyanEisenKaliums in ganzen Krystallen tritt Verknisterung ein, das Salz zerfällt zu braunem Pulver und geht unter Entwicklung von Cyan in Monocyanidsalz zurück; beim Erhitzen in lufthaltigen Gefässen und in höherer Temperatur wird mit dem Cyan etwas Stickstoff entbunden und dem Rückstande ist eine braune Materie beigemengt, welche Paracyan genannt wird; an der Luft erhitzt verbrennt der Körper mit Funkensprühn. In beiden Fällen findet man zu einer Zeit beim CyanKalium etwas cyansaures Kali. — Ueber die übrigen EisenMonocyan- und Sesquicyan-Salze ist etwa Folgendes in betreffender Beziehung angegeben worden. Dass MonocyanEisenNatrium sich wie die Kaliumverbindung verhalten werde, liess sich voraussehen. Das CyanEisenBaryum giebt leichter als das Kaliumsalz Stickstoff aus, und es bleibt neben CyanBaryum Kohlenstoff und Eisen zurück; an der Luft geglüht hinterlässt das Salz ohne zu schmelzen kohlensauren Baryt und Eisensesquioxyd. Ebenso verbrennt das

Kalksalz; dieses zeigt in der Nähe des Rothglühens schwaches Erglimmen. Das Magnesiumsalz behält beim Glühen die Gestalt der ursprünglichen Krystalle bei und wird nur etwas dunkler von Farbe. Das Yttriumsalz wird beim Trocknen nicht zersetzt und ist selbst im Glühn schwer zersetzbar. Der durch MonocyanEisenKalium in Kobaltauflösungen bewirkte Niederschlag färbt sich bei 360° hellgrün, wobei sich Wasser und CyanWasserstoff Ammoniak entwickelt; bei noch stärkerer Erhitzung wird Stickstoff frei, und der Kohle haltende Rückstand zeigt bei noch stärkerer Erhitzung ein Aufglimmen. Ueber das MonocyanEisen-Nickel und -Mangan ist nichts bekannt, ebensowenig über die Verbindungen von Cer und Uran. Aus dem CyanEisenZink wird erst ein Theil von Wasser ausgetrieben, die letzte Portion erst mit CyanWasserstoff, dann kommt kohlensaures und CyanWasserstoff-Ammoniak und es bleibt nach heftigem Glühen ausser Eisen, Zink und Kohlenstoff der Annahme nach eine Verbindung von Zink-Oxyd und -Cyanid; bei geringerer Hitze giebt der Rückstand mit Schwefelsäure übergossen einen blauen Körper. Völlig trocknes CyanEisenBlei verliert bei abgehaltener Luft nur Stickstoff, der schwarze Rückstand verbrennt an der Luft wie Zunder; das wasserhaltende Cyansalz giebt beim Glühen kohlensaures und CyanWasserstoffAmmoniak. Im Rückstande, welcher beim Erhitzen dieses Cyansalzes in verschlossenen Gefässen bleibt, nimmt man Paracyan an; es liefert beim Glühen in Wasserdampf Ammoniak. Das ohne Wasser nicht herstellbare CyanEisenKupfer, 2 CuCy + FeCy, giebt beim Erhitzen die beiden gewöhnlichen Ammoniakverbindungen, Stickstoff und im Rückstande Kohlenstoff, Kupfer und Eisen. Die entsprechende Silberverbindung, 2 AgCy + FeCy, soweit sie unverändert geblieben ist, giebt beim Erhitzen Cyan und Stickstoff aus, der Rückstand wird, wie in analogen Fällen für KohlenstoffEisen ausgegeben, vermengt mit Silber, was man mit Quecksilber ausziehen kann; an der Luft verbrennt das Cyan mit hellleuchtender Flamme und es bleibt ein Rückstand von metallischem Silber und Eisensesquioxyd.

Wie sich SesquicyanEisenVerbindungen im Feuer verhalten, weiss man blos vom Kaliumsalze (S. 94), von dem des Natriums, was vom erstern nicht abweicht und von denen des Calciums, Magnesiums, Bleis und Silbers: das Calciumsalz färbt sich erst grün, es entwickeln sich die gewöhnlichen AmmoniakVerbindungen, und es bleibt ein Rückstand von kohlensaurem Kalk und Eisensesquioxyd; das Magnesiumsalz schmilzt nicht, giebt CyanWasserstoff aus und verbrennt wie Zunder zu Magnesia und Eisensesquioxyd; das Silbersalz verhält sich wie das resp. MonocyanEisenSalz und vom Bleisalz ist eigentlich blos angegeben, dass die wässrige Auflösung beim Kochen ein blauweisses Pulver absetze; ob ein dunkelbronzefarbenes Pulver, was bei der Darstellung der Verbindung in einiger Menge zum Vorschein kommt, von der Zersetzung des Bleisalzes herrühre, lässt sich nach den bisherigen Beobachtungen noch nicht übersehen.

CyanNickelAmmoniak erleidet eine Zersetzung, etwa wie die entsprechende EisenVerbindung, das CyanWasserstoffAmmoniak wird verflüchtigt, das CyanNickel bleibt zunächst zurück; diese Zersetzung geht auch beim Abdampfen der wässrigen Auflösung des Salzes, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, vor sich. Das CyanNickelKalium entwickelt beim Rothglühen langsam Stickstoff und Cyan und mit dem rückständigen CyanKalium soll

ein KohlenstoffNickel zurückbleiben; ebenso verhalten sich die entsprechenden Salze von Natrium und Calcium, bei letzterem wird noch erwähnt, dass es nicht schmelze.

Das SesquicyanKobaltKalium verhält sich im Feuer wie die entsprechende EisenVerbindung.

Das SesquicyanManganKalium, was schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung erleidet, schwärzt sich bei 200°, entwickelt etwas CyanWasserstoff und hinterlässt einen braunrothen, alkalisch reagirenden Rückstand.

Das SesquicyanChromSilber giebt beim Erhitzen Cyangas aus und hinterlässt Silber mit Chromsesquicyanid.

Chlor, Brom und Iod sind hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Cyansalze dieser Gruppe nur selten versucht worden. Immer wird Cyan ausgestossen, am allerschnellsten von den Alkalimetallen. Das ist auch die am meisten hervortretende Wirkung, wenn die genannten Combustoren mit den in Auflösung versetzten Cyansalzen zusammenkommen; beim MonocyanEisenKalium trägt sich das anfangs vom Alkalimetall verdrängte Cyan auf das Monocyanid des Eisens über und so entsteht Eisensesquicyanid, was mit unverändertem CyanKalium in Verbindung bleibt; später aber verbinden sich, namentlich Chlor und Brom, mit dem immerfort vom Kalium verdrängten Cyan, während die grüne Verbindung der Eisencyanide langsam sich absetzt; durch dieses lange in Suspension bleibende Cyangrün ist daher auch die zuletzt bleibende Kaliumchloridauflösung sehr dunkel gefärbt. Iod wirkt zwar auf gelbes Blutlaugensalz wie Chlor und Brom, aber vermag nach Carl Mohr dasselbe nicht vollständig in rothes Blutlaugensalz überzuführen, was sehr wohl von der schwachen chemischen Kraft des Iods abzuleiten ist; daher auch gelbes Blutlaugensalz, was mit ChlorWasserstoff oder Zinkauflösung versetzt worden ist, gar kein rothes Blutlaugensalz mehr erzeugt, weil das Iod zu Wasserstoff oder zu Zink in den neu entstandenen CyanVerbindungen noch schwächere Anziehung äussert, als zum Kalium, das im Blutlaugensalz enthaltene Kalium aber in feste, wenigstens durch Iod nicht zersetzbare Verbindung übergegangen ist. Rothes Blutlaugensalz scheidet in concentrirter Lösung aus IodKalium reichlich Iod aus, indem es in gelbes Blutlaugensalz zurückgeht; bei Verdünnung verschwindet das Iod aber wieder unter Wiedererzeugung des rothen Blutlaugensalzes. Wird der Flüssigkeit nach Ausscheidung von Iod ChlorWasserstoff zugesetzt, so verschwindet der Iod beim Verdünnen natürlich nicht wieder. Chlor scheidet auch Silber und Blei aus den hierhergehörigen Cyansalzen.

Schwefel in fester Form kann das Cyan vom Kalium nicht verdrängen, wenn er mit einer Auflösung von CyanEisenKalium gekocht wird, wohl aber wenn er mit dem trocknen Salze zusammengeschmolzen wird; dahingegen wird Kalium, Eisen und Cyan geschwefelt, wenn das Salz mit den Hypersulphiden der Alkalimetalle zusammenkommt. Bei Einwirkung des Schwefels auf SesquicyanEisenKalium wird bei Gegenwart von Aetzkali nach Schönbein und nach Wallace Schwefelsäure (wie aus Iod Iodsäure) gebildet. Nicht untersucht ist wie der Schwefel auf die andern Cyansalze mit Eisen, sowie auf die mit den übrigen Elementen dieser Gruppe wirkt.

Wenn die Beobachtungen von Schönbein und von Wallace ihre Richtigkeit haben, dass Iod und Schwefel durch SesquicyanEisenKalium im

Beisein von Aetzkali in die resp. Säuren umgewandelt werden, so liess sich erwarten, dass „verbrennliche“ Körper noch viel leichter oxydirt werden dürften. Wirklich hat man diess bemerkt bei Phosphor (langsam), bei Arsen, Antimon, Wismuth, Eisen, Blei, Zink, Zinn, nicht bei Kupfer und Quecksilber. Ferner ward Sauerstoff auf manche kohlenstoffhaltende Körper übergetragen, wie Oxalsäure u. a., desgleichen auf die Kohlenhydrate, am raschesten auf manche Zucker. Ueber die Wirkung der nämlichen Mengung auf manche Oxyde siehe S. 99. CyanKalium soll in cyansaures Kali übergehen. Von Schwefel- und IodKalium wird angegeben, dass sie Kalium an das SesquicyanEisenKalium abgeben, der Schwefel aber oder das Iod sollen sich im gegebenen Aetzkali auflösen und durch Säuren aus diesen Lösungen wieder gefällt werden. (Hier liegt, wie man leicht übersieht, eine Ungleichheit in der Beobachtung oder der Erklärung vor.) Mit Wasser bis auf 280° erhitzt liefern Mono- und SesquiCyanEisenKalium ameisensaures Kali, kohlensaures Ammoniak und Eisensesquioxyd. In ähnlicher Weise mögen sich wohl auch die übrigen Salze dieser Gruppe verhalten.

Sauerstoffsäuren zersetzen immer zunächst die basischen Cyanide, besonders wenn sie eins der Alkalimetalle enthalten. Nur von MonocyanEisenKalium wird angegeben, dass bei der ersten Einwirkung verdünnter Schwefel- und PhosphorSäure ein saures Salz entstehe; es soll nur $^3/_4$ der Alkalimetalle entzogen werden, und also aus 2 Aequiv. 2KaCy + FeCy eine Verbindung mit der Formel KaCy + 2FeCy entstehen. Diess ist eine grundlose Angabe; der Rückstand ist äusserst schwer auszusüssen und daher auch die Angabe Thaulow's zweifelhaft, dass im unlöslichen Zersetzungsproducte nur unwesentliche Antheile von Kalium vorkommen. Und ebenso wenig lässt sich aus der Menge des entwickelten CyanWasserstoffs ein solches Product (KaCy + 2FeCy) beweisen, indem schon vor längerer Zeit Mohr dargethan hat, dass nie $^3/_4$ soviel CyanWasserstoff darzustellen war, als das im EisenmonocyanidKalium enthaltene CyanKalium voraussetzen liess, sondern nur etwas mehr als die Hälfte oder unter gleichzeitiger Anwendung von Wasserdämpfen etwas mehr als die ganze Menge, so dass also hier auch das CyanEisen schon zersetzt ward. Diese Angaben Mohr's fand der Verf. in fast allen Stücken richtig, nur dass auch ohne Wasserdämpfe das Cyan-Eisen sich mit zersetzen muss, indem im ersten wässrigen Auszuge des Rückstandes sich immer Eisenmonoxyd zeigt. Auch fand der Verf. die Angabe Thaulow's unbegründet und unrichtig, dass die Entwicklung von CyanWasserstoff zu irgend einem Zeitpunkte fast plötzlich aufhöre; sie dauert fort, wenn auch nach der ersten hauptsächlichen Entwicklung desselben das Sieden der Flüssigkeit unter immer erneutem Wasserzusatze sehr lang fortgesetzt wird, selbst Tage lang. Man hat behauptet, Phosphorsäure zersetze nicht soviel CyanEisenKalium wie Schwefelsäure, was auf einem Irrthum beruht. Bei Anwendung von Schwefelsäure soll sich immer etwas Ameisensäure bilden, bei Phosphorsäure nicht. AmeisensäureBildung ist nur zu beobachten, wenn man den Wackenroder'schen Apparat anwendet, oder sonst eine Vorrichtung, in welcher der ausgetriebene CyanWasserstoff immer in das Entbindungsgefäss zurückzufliessen gezwungen wird; wendet man ein niedriges Entbindungsgefäss an und sorgt dafür, dass der verdichtete Dampf so wenig als möglich zurückläuft, so finden sich nur ausnahmsweis

kleine Mengen von Ameisensäure im Destillate. — Die Lösung des CyanEisenKaliums in Wasser lässt sich in der Kälte mit den verdünnten beiden Säuren vermengen, ohne wahrnehmbare Veränderung; es wird jedoch Entstehung von CyanEisenWasserstoff angenommen; erst bei 40 bis 50° trübt sie sich und siedet (bei welcher Concentration?) nach L. Gmelin noch unter 100°, nach Thaulow bei 104°. Bei langsamer Erhitzung soll sich Ammoniak bilden, welche Zersetzung um so unmerklicher sei, je rascher man die Destillation betreibe.

Aus einer nicht zu verdünnten Auflösung von SesquicyanKobaltKalium erzeugt Vitriolöl einen weissen pulverigen Niederschlag, welchen man für unverändertes Salz gehalten hat; nach Zwenger's Beobachtungen ist aber der Niederschlag CyanKobaltWasserstoff.

Die Einwirkung der Säuren auf SesquicyanMangan- und SesquicyanChromKalium ist so gut wie nicht beschrieben: es ist nur angegeben, mit ersterem entwickle sich CyanWasserstoff.

Das CyanNickel wird aus den in Wasser auflöslichen Salzen durch Säuren niedergeschlagen.

Ziemlich abweichend verhalten sich gegen die Cyansalze der Eisengruppe diejenigen Sauerstoffsäuren, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie die Pentoxyde von Chlor, Brom und Jod, die Trioxyde von Mangan und Chrom, auch das Trisesquioxyd des erstern, endlich auch die Salpetersäure. Allein hier ist unsere Kenntniss sehr einseitig, wir kennen beinahe nur die Wirkung dieser Säuren auf MonocyanEisenKalium. Auf dieses Salz soll merkwürdiger Weise Bromsäure nicht wirken. Alle die übrigen Körper erzeugen SesquicyanEisenKalium. Salpetersäure jedoch greift leicht tiefer ein: es zeigt sich durch die Bildung der Kohlensäure, dass Cyan zersetzt werden müsse (bei den übrigen oxydirenden Säuren wird diess nicht angeführt!), indess wird auch unverändertes Cyan unter den Zersetzungsproducten mit angegeben; der endliche Rückstand enthält Kali und Eisensesquioxyd. Ein Zwischenproduct ist neuerdings von Playfair genauer untersucht und *NitroprussidKalium* genannt worden (davon später!). — Auch Schwefelsäure kann zum Theil durch ihren Sauerstoff Verändrungen in den bezüglichen Verbindungen hervorrufen, wenn man von den beiden Blutlaugensalzen auf die übrigen Cyansalze dieser Gruppe schliessen darf. Ein grosser Ueberschuss (8 bis 9fache Menge) von concentrirter Schwefelsäure erzeugt mit gelbem Blutlaugensalz in niedriger Temperatur Kohlenoxydgas und Ammoniak, neben schwefelsaurem Kali und Eisenmonoxyd; letzteres geht unter Bildung von Schwefelbioxyd in Sesquioxyd über; CyanWasserstoff entwickelt sich blos anfangs und nur in sehr geringer Menge. Grimm und Ramdohr erhielten aus $^1/_2$ Unze etwa 250 CC Kohlenoxydgas. Bei rascher Einwirkung der Schwefelsäure blieb etwas Cyan unverändert und gab ausser CyanWasserstoff SchwefelcyanWasserstoff; das hier auch entstehende Ammoniak kam mit schwefeliger Säure verbunden zum Vorschein; auch Ameisensäure hatte sich gebildet.

Von andern Sauerstoff leicht abgebenden Oxyden ist hauptsächlich Manganbioxyd in seinem Verhalten zu dem MonocyanEisenKalium versucht worden. Ein Gemeng von beiden Körpern im möglich trockensten Zustande fängt beim Erhitzen leicht Feuer und verglimmt einmal angezündet ohne weitere

äussere Wärme zu einem Gemenge von reducirtem Manganoxyd, Eisensesquioxyd, kohlensaurem und cyansaurem Kali; war Feuchtigkeit mit im Spiele, so entsteht sehr viel kohlensaures Ammoniak. Auch wenn man das Gemeng von Manganbioxyd und CyanEisenKalium mit Schwefelsäure übergiesst, soll sich nach Döbereiner Cyansäure entwickeln. Dieser Angabe steht freilich eine andre von Harzen-Müller entgegen, nach welcher ein Gemeng von CyanEisenKalium, Manganbioxyd und doppeltschwefelsaurem Kali beim Erhitzen ein klein Wenig CyanWasserstoff liefert, dann aber als Producte aus dem übrigen und grössten Theile des Cyans Ammoniak, Kohlenstoff-Monoxyd und -Bioxyd und wenig Stickstoffgas; das Ammoniak tritt mit Kohlensäure und CyanWasserstoff zusammen; der Rückstand entwickelt mit Säuren SchwefelWasserstoff. — Wird die wässrige Auflösung von MonocyanEisenKalium mit den Bioxyden von Mangan oder Blei gekocht, so entsteht SesquicyanEisenKalium, ganz besonders bei Mitwirkung von freiem Kali. Diess scheint im Widerspruche zu stehn mit den Erfahrungen, welche Boudault über das Verhalten mancher Oxyde (namentlich der Monoxyde von Mangan, Blei, Zinn und des Chromsesquioxyds) zu Eisensesquicyanid-Kalium in Auflösung gemacht hat: alle diese Oxyde gehen in höhere Oxyde über und führen das Eisensesquicyanid in Monocyanid zurück; das Monoxyd von Nickel scheint hier unthätig zu sein. Auch Eisenmonoxyd, Kobaltmonoxyd und Kupfersemioxyd wirken reducirend. Auch die Bioxyde von Schwefel und von Stickstoff sollen sich höher oxydiren. — Dass alle hierher gehörigen CyanSalze trocken mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd erhitzt von Seiten des Cyans Kohlensäure und Stickstoff geben, ist keine besondere Eigenschaft der Cyansalze dieser Gruppe, sondern dieselbe kommt ihnen zu, wie sie allen Cyaniden zugehört.

Die stark basischen Oxyde wirken zuerst auf das basische Cyanid (die Cyanbase) der Cyansalze dieser Gruppe je nach der Stärke ihrer relativen Verwandtschaft, und die Cyanbasen werden dadurch in die entsprechenden Oxyde umgewandelt. Hier kommen aber oft ganz unerwartete Abweichungen vor, und man ist noch lange nicht im Besitze aller Erfahrungen, welche eine allgemeine Uebersicht ermöglichten. So haben neuere Untersuchungen gelehrt, dass bei Einwirkung von Kali auf eine Auflösung von SesquicyanEisenKalium in der Siedhitze schnell MonocyanEisenKalium entsteht, dass die Alkalien sämmtlich mit beiden CyanEisenSilber ($2\,AgCy + FeCy$ und $3\,AgCy + Fe_2Cy_3$) in der Wärme nicht die entsprechenden KaliumVerbindungen zurückbilden, zum Theil, weil das gebildete Silberoxyd das CyanEisen verändert. Ebenso bildet sich bei Einwirkung von Kali, Baryt, Kalk auf beiderlei CyanEisenKupfer ($2\,CuCy + FeCy$ und $3\,CuCy + Fe_2Cy_3$) jedes Mal eine Portion von CyanKupfer-Kalium, -Baryum oder -Calcium ($RCy + Cu_2Cy$) und Eisenoxyd.

Dass Quecksilberoxyd die beiden Blutlaugensalze und die verschiedenen Cyanblaue zersetze, ist Seite 48 schon einmal erwähnt worden; auch das CyanEisenBaryum wird dadurch zersetzt. Wird die Auflösung von gelbem Blutlaugensalz mit Quecksilbersulphid gekocht, so wird sie bald quecksilberhaltig.

Silber-Oxyd, -Chlorid, -Bromid-, Iodid verwandeln sich mit gelbem und rothem Blutlaugensalz gekocht in CyanSilber sowohl auf Kosten des Cyan-

Kaliums als auch des CyanEisens und das gebildete Silbercyanid verbindet sich mit unverändert gebliebenem CyanKalium und geht solcher Gestalt soweit möglich in Auflösung über. Silbersulphid erzeugt beim Kochen mit beiden Blutlaugensalzen SchwefelEisen, aber kein SchwefelKalium oder SchwefelCyanKalium; natürlich entsteht auch hier CyanSilberKalium, MonocyanEisenSilber kaum, wohl aber mit rothem Blutlaugensalze SesquicyanEisenSilber; in gleicher Art und Weise wirken wohl auch Selen- und Tellur-Silber. Hiernach ist schon vorauszusehen, dass CyanSilber rasch und kräftig auf beide Blutlaugensalze einwirken und das CyanEisen vom CyanKalium abtrennen werde: Verbindungen des CyanSilbers mit den Eisencyaniden entstehen hierbei nicht.

Von den Monocombusten des Kupfers wirkt das Oxyd nur auf gelbes Blutlaugensalz, auf das rothe nicht; Mono-Chlorid und -Bromid führen einen vollständigen Austausch der Bestandtheile mit dem CyanKalium herbei, das entstandene CyanKupfer zieht das CyanEisen an; das Kupfer-Monosulphid wirkt auf keine der beiden Blutlaugensalze. Dahingegen zersetzen das Semi-Oxyd, -Iodid und -Sulphid des Kupfers leicht und vollständig, besonders beim Kochen, beide Blutlaugensalze. Das nur anwendbare Semicyanid hebt sehr bald beim Kochen alle die gewöhnlichen Reactionen beider Blutlaugensalze auf, wenn es nur in gehörigem Uebermaasse angewandt wird; ist diess nicht der Fall, so erscheint beim Abkühlen der Flüssigkeiten eine Ausscheidung kleiner glänzender fast rothbrauner, aber immer dunkelfarbiger Krystalle, welche zuerst von Bolley untersucht und aus 3 KaCy, $2\,Cu_2Cy$, 2 FeCy, 8 HO bestehend befunden wurden: man hat daraus die theoretische Formel gebildet: $2\,(KaCy + Cu_2Cy) + (KaCy + 2\,FeCy) + 8\,HO$. Bei fortgesetzten Kochen mit Kupfersemicyanid wird das ganze CyanEisenKalium, noch leichter das CyanEisenNatrium zersetzt.

Die Verbrennungsproducte von Zink und von Cadmium, mit Ausnahme der Chloride, Bromide und Jodide, zerlegen die beiden Blutlaugensalze kaum.

Kohlensaure, oxalsaure, schwefelsaure Salze von Ammoniak, Kali, Natron zersetzen die CyanEisenSalze von Baryum, Strontium, Calcium, Blei; in gleicher Weise werden sich wohl die CyanNickel-, CyanKobalt-, CyanMangan-, CyanChrom-Salze der gleichen Elemente verhalten, doch fehlen hier eine Menge von bestätigenden Versuchen. Die Ammoniak-, Kalium-, NatriumCyansalze dieser Gruppe erleiden mit einer grossen Menge von Chloriden und Sauerstoffsalzen verschiedener Elemente vielfache Zersetzungen, die hier kaum übersichtlich angeführt werden können. Unterschwefligsaures Natron löst die MonocyanEisenVerbindungen der Silbergruppe (Pb, Ag, Cu, Hg) auf, die der Eisengruppe, des Cadmiums und des Zinks nicht.

Verschiedene Sauerstoff anziehende Körper, wie Schwefelbioxyd, SchwefelWasserstoff, unterschwefligsaures Natron, organische Körper, wie Zuckerarten, Gallussäure u. dergl. führen das SesquicyanEisen auf MonocyanEisen zurück, auch in Verbindungen mit den CyanAlkalimetallen. Die übrigen Sesquicyaniden verändern sich unter diesen Einflüssen nicht. Auch geht das SesquicyanEisenKalium in Auflösung mit CyanKalium gekocht rasch in MonocyanEisenKalium zurück unter Ausgabe von CyanWasserstoff.

Hinsichtlich der übrigen Eigenschaften der Cyansalze der Eisengruppe ist etwa Folgendes aufzuführen.

Die **MonocyanEisen-Salze** sind alle nach der Formel 2 RCy + FeCy zusammengesetzt. Man hat zwar beim Kalium noch ein andres Verhältniss angenommen, aber nicht mit hinreichendem Grund: das Nöthige darüber soll, da mit keinem andern Elemente ein solches Verhältniss gefunden oder angenommen worden ist, beim Kalium angeführt werden. Statt der obigen Formel hat man auch die Formel Cfy . 2 K aufgestellt (Cfy, FerroCyan = Fe + 3 Cy).

MonocyanEisenWasserstoffammoniak, $2 H_3NHCy + FeCy + 3 HO$. Blassgelbe Krystalle von der Form des Kaliumsalzes, also wahrscheinlich auch von dem nämlichen Wassergehalte; nach CyanWasserstoffammoniak riechend, beissend und bitter schmeckend, in Wasser sehr leicht auflöslich, aber nicht zerfliessend an der Luft; nicht in Weingeist löslich, und dadurch aus nicht gar zu sehr verdünnter Auflösung fällbar.

MonocyanEisenKalium, 2 KaCy + FeCy + 3 HO, *gelbes Blutlaugensalz*, schiesst in citrongelben, tafelartigen Krystallen des tetragonalen Systemes an; die Krystalle sind weich, biegsam, leicht zu blättern, beim Reiben zusammenballend; luftbeständig, das Wasser erst in höheren Temperaturen verlierend, bei 60° wenig, selbst bei 100° nur langsam; es ist schwer, wenn nicht unmöglich, alles Wasser ohne Zersetzung des Salzes auszutreiben; doch beträgt das bei 100° rückständige Wasser noch nicht $^1/_8$ Aequiv. Das so viel als möglich entwässerte Salz ist weiss, leicht zerreiblich, doch backt es auch jetzt noch zusammen, zieht aus der Luft leicht Wasser an. Es schmeckt süsslich, hinterher bitter, und soll nicht auffallend giftig wirken. Es ist in Wasser leicht löslich, reichlicher in der Wärme. Weingeist nimmt nichts davon in sich auf, und er ist daher geeignet, das Salz aus der wässrigen Auflösung niederzuschlagen: man erhält dadurch kleine weissliche glänzende Schuppen mit dem nämlichen Wassergehalte, als welchen die grossen Krystalle besitzen.

Ein zweites Kaliumsalz, und zwar mit umgekehrtem Verhältniss der Bestandtheile, also KaCy + 2 FeCy, soll der weisse Körper sein, der bei Einwirkung von Schwefelsäure oder Phosphorsäure auf das erste Salz in Pulverform oder in Lösung unter strenger Abhaltung der atmosphärischen Luft sich bildet; desgleichen soll dieses Salz entstehen, wenn man ein Eisenmonoxydsalz oder Eisenmonochlorid in Lösung, ebenfalls unter Abhaltung jedes oxydirenden Einflusses, mit einer Auflösung von MonocyanEisenKalium vermengt. So erhält man das Salz als eine weisse schlammige Masse, ohne jede Spur von Krystallisation; nur Everitt giebt an, dass es bei Anwendung von sehr verdünnter Schwefelsäure zur Zersetzung des MonocyanEisenKaliums als ein gelbes Pulver sich absetze. Eine Analyse des Salzes selbst ist nicht ausgeführt, erst neuerdings hat H. Aschoff die Beobachtung mitgetheilt, dass 5 Aequiv. schwefelsaures Eisenmonoxyd sich mit 4 Aequiv. CyanEisenKalium so zersetzen, dass weder das eine noch das andre Salz in der Flüssigkeit sich nachweisen lassen; werden hierbei wirklich 5 Aequiv. $KOSO_3$ gebildet, so müsste der Niederschlag = 3 KaCy + 9 FeCy sein, für welche Formel zur Zeit keine einzige Analogie vorhanden ist. Das Salz verändert sich an der Luft und durch eine Menge oxydirender Einflüsse sehr

leicht in einen blauen Körper; von zwei solchen, wie sie durch Salpetersäure sich erzeugen lassen, ist oben S. 82 ff. die Rede gewesen; von dem an der Luft entstehenden blauen Körper ist keine Analyse bekannt worden, also lässt sich auch von hier aus auf die Natur der weissen Masse selbst ein nothdürftiger Schluss nicht machen. Nur nach der Menge der ausgetriebenen Blausäure hat sich eine Vorstellung von der Zusammensetzung des Salzes gebildet. Geiger und später Wackenroder geben an, dass bei Anwendung von 2 bis 3 Aequiv. von Schwefelsäure auf 1 Aequiv. Blutlaugensalz und der 2- bis 4fachen Menge von Wasser sich nur 17,07 bis 17,58 CyanWasserstoff auf 100 des CyanEisenKaliums entwickelten. Man hat angenommen, es entwickele sich $^3/_4$ soviel CyanWasserstoff als nach der Menge von CyanKalium im Blutlaugensalze sich erwarten liessen; dieser Annahme nach müsste der zunächst bleibende Rückstand KaCy + 2FeCy sein, und die entwickelte Blausäure 19,16 betragen. Die Angaben von Geiger und von Wackenroder führen vielmehr zur Annahme, es würden aus 3 Aequiv. des Blutlaugensalzes 4 Aequiv. CyanWasserstoff entwickelt, d. i. 17,07 auf 100 Th. des Cyansalzes und der weisse Körper könnte hiernach sein: 2KaCy + 3FeCy. Bei Destillation bis zur Trockne, neuem Zusatz von Wasser und weiterer Destillation erhält man bei Weitem mehr CyanWasserstoff und der wässrige Auszug des Rückstandes enthält Eisenmonoxyd. Noch leichter stellt sich dieses Ergebniss ein, wenn man die Destillation mit Wasserdämpfen betreibt. Nach neueren Angaben von H. Aschoff zerlegt überschüssige Schwefelsäure das gelbe Blutlaugensalz in concentrirter Auflösung, wenn man alle Erwärmung vermeidet, vollständig so, dass sich schwefelsaures Kali und CyanEisenWasserstoff bildet; ersteres lässt sich durch Weingeist fällen und es findet sich kein Kalium bei dem CyanEisen vor; Aether präcipitirt aus der weingeistigen Flüssigkeit kaliumfreien CyanEisenWasserstoff. Erhitzt man aber das Gemeng von CyanEisenKalium mit Schwefelsäure, so wirkt der entstandene CyanEisenWasserstoff nach Aschoff auf das schwefelsaure Kali und es bilde sich KaCy + 2FeCy, wobei $^3/_4$ soviel CyanWasserstoff fortgehe als das CyanKalium entstehen lassen könnte. — Der weisse Körper, von dem eben die Rede war, färbt sich mit Eisensesquichlorid oder einem Eisensesquioxydsalz blau und in Auflösung findet man Eisenmonochlorid oder Eisenmonoxydsalz. Mit Aetzkali giebt der Körper, unter Ausscheidung von Eisenmonoxyd (oder OxydOxydul) MonocyanEisenKalium.

2NaCy + FeCy krystallisirt mit 12 Aequiv. Wasser verbunden in gelben, glasglänzenden, rhombischen oder sechsseitigen Säulen, welche in warmer, trockner Luft zu einem weissen Pulver zerfallen, leichter in Wasser als die KaliumVerbindung sich lösen, in der Wärme reichlicher als in der Kälte; in Weingeist ist das Salz unlöslich und wird dadurch aus der wässrigen Lösung niedergeschlagen.

2BaCy + FeCy, mit 6 Aequ. Wasser in Tafeln und Säulen von gelber Farbe krystallisirend; die Krystalle sind gewöhnlich sehr klein, luftbeständig, durchsichtig, bei 40° schon Wasser verlierend, und dadurch sich trübend, das Wasser aber selbst in möglich höchster Temperatur nicht vollständig verlierend, $^1/_2$ Aequiv. kommt erst bei eintretender Zersetzung des Cyans zum Vorschein. In Wasser schwer löslich, man sagt in 600 Th. kalten und 100 Th. siedenden Wassers.

2 SrCy + FeCy, den bisherigen Angaben nach mit 15 Aequiv. Wassers in blassgelben, schiefen, rhombischen Säulen anschiessend; die Krystalle verwittern leicht und werden weiss, unter Abgabe der Hälfte ihres Wassers; bei 100° verlieren sie 14 Aequiv. Wassers, das letzte Aequiv. geht erst bei angehender Zersetung des Salzes fort. Es ist in 2 Th. kalten und in weniger als dem gleichen Gewichte warmen Wassers löslich, viel weniger in Weingeist.

2 CaCy + FeCy, mit 12 Aequiv. Wasser verbunden aus syrupöser Auflösung in blassgelben, grossen, rhombischen Säulen anschiessend, von unangenehm bitterm Geschmack; die Krystalle verlieren bei 40°, ohne zu zerfallen, 11½ Aequiv. Wasser, das letzte ½ Aequiv. geht erst in höhern Temperaturen unter Zersetzung des Salzes fort. Leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

2 MgCy + FeCy mit 12 Aequiv. Wasser verbunden in blassgelben, kleinen sternförmig vereinigten Nadeln anschiessend; luftbeständig, beim Glühen ihre Gestalt behaltend und nur dunkler sich färbend. In 3 Th. Wasser löslich.

2 BeCy + FeCy in Wasser leicht löslich und daher durch Digestion von schwefelsaurer Beryllia mit MonocyanEisenBlei darstellbar; durchsichtige Masse, bläulich wohl blos von Zersetzung.

Salzsaure *Yttria* giebt mit dem Kaliumsalze einen weissen Niederschlag, der nach einiger Zeit perlgrau oder meergrün wird und beim Trocknen sich nicht zersetzt, in Salzsäure löslich.

*Thoria*salz in wässriger Auflösung bildet mit dem Kaliumsalze einen weissen schweren pulverigen Niederschlag, der in Säuren sich auflöst.

Zirconia wird aus Auflösungen durch das Kaliumsalz weiss niedergeschlagen.

Der Niederschlag, welcher in einer *Aluminia*auflösung durch das Kaliumsalz erzeugt wird, ist ein Gemeng von Aluminiahydrat und Eisenmonocyanid; CyanWasserstoff wird entbunden. Aluminiahydrat löst sich zwar in Eisenblausäure auf, bildet aber damit keine chemische Verbindung.

2 PbCy + FeCy: weisser Niederschlag, lufttrocken 3 HO enthaltend, welches Wasser aber bei gelinder Wärme vollständig entweicht.

2 AgCy + FeCy ist kaum ganz rein und fest nach dieser Formel zusammengesetzt zu erhalten. Bei Ueberschuss von salpetersaurem Silber ist der Niederschlag völlig weiss, wird aber beim Auswaschen, besonders mit warmem Wasser, schmutzig und beim Trocknen oberflächlich blau, dabei tritt Cyan oder CyanWasserstoff frei aus. Ein Niederschlag dieser Art enthielt 7 AgCy auf nicht ganz 3 FeCy, mit etwas Eisensesquicyanid und Sesquioxyd, ein anderer 13 AgCy + 4 FeCy + Fe_2Cy_3. Bei Ueberschuss von CyanEisenKalium ist der Niederschlag unter der Flüssigkeit weiss, lässt sich aber nicht auswaschen, weil er in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und durch das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzt; durch Sedimentation, welche ausserordentlich langsam, erst nach Wochen und Monaten einiger Maassen erfolgt, bekam man zuletzt einen zähen, an das Papierfilter fest anklebenden, dunkelfarbigen Rückstand, welcher keinen Silbergehalt mehr zeigte, bei 80° getrocknet bläulich grün aussah und in einem Falle 4 KaCy, 5 FeCy, ²/₃ Fe_2Cy_3, ⁴/₃ Fe_2O_3 enthielt. Hieraus geht

also hervor, dass die oben aufgeführte Normalformel $2\,AgCy + FeCy$ wohl nie auf den Niederschlag passen möchte: das Salz wird zu leicht sowohl durch salpetersaures Silber, als auch durch CyanEisenKalium zersetzt, im ersten Falle bildet sich auf Kosten des CyanEisens CyanSilber und es findet sich um so mehr Eisen in der Flüssigkeit über dem Niederschlage, je länger letzter unter der Flüssigkeit liegen bleibt und je höher die Temperatur ist, im andern Falle zieht das CyanSilber des Niederschlags CyanKalium an und scheidet bei seiner Auflösung CyanEisen aus, was sich mit dem des Niederschlags vermengt; es lässt sich leicht übersehen, unter welchen Verhältnissen das Silber vollständig aus dem Niederschlage verschwinden werde. Das CyanEisenSilber, so gut es sich darstellen lässt, ist in Ammoniak vollständig unlöslich; ob es als Ganzes in concentrirter Schwefelsäure sich auflösen könne, ist sehr unwahrscheinlich. Der Versuch hat gezeigt, dass das Silbersalz, mit überschüssigem salpetersaurem Silber dargestellt, noch feucht mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, unter heftiger Entwicklung von CyanWasserstoff sich blau färbt, bei viel Schwefelsäure braun wird und dann beim Erhitzen wieder weiss; jetzt hat man reines CyanSilber vor sich, in der Flüssigkeit ist Silber und Eisen enthalten, beides offenbar als Sauerstoffsalze. Lufttrocknes bläuliches CyanEisenSilber giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine trübe schwerflüssige Flüssigkeit, welche durch Erhitzung und durch Verdünnung mit Wasser sich zersetzt: die damit angestellten Untersuchungen haben gezeigt, dass bei dieser Auflösung eine Zersetzung des Cyansalzes vor sich geht (Arch. d. Pha. Bd. CII, S. 133 f.), die etwa die oben erwähnten Producte liefert.

Eine Verbindung, der genau die Formel $2\,HgCy + FeCy$ zukäme, möchte wohl eben so wenig für längere Zeit bestehen wie CyanEisenSilber; der Niederschlag, den CyanEisenKalium in Quecksilbermonoxydauflösungen hervorbringt, ist im ersten Augenblicke weiss, wird aber an der Luft bald blau, indem sich die beiden Bestandtheile trennen, das CyanQuecksilber in Auflösung übergeht, das Eisenmonocyanid aber nun die ihm eigenthümliche Veränderung an der Luft erleidet. Beim Kochen treten diese Erscheinungen sehr schnell ein, in der Regel unter CyanWasserstoffEntwicklung.

Ebenso zweifelhaft ist die Formel für den gallertartigen, gelbweissen Niederschlag, welcher durch das genannte Cyansalz in QuecksilberSemioxydauflösungen erzeugt wird; man setzt nämlich $2\,Hg_2Cy + FeCy$; auch dieser Körper ist sehr veränderlich, es entstehen die nämlichen Producte und ausserdem kommt noch metallisches Quecksilber zum Vorschein.

$2\,CuCy + FeCy$: braunrother Niederschlag, nicht von Wasser zu befreien: dasselbe ist noch nicht sicher bestimmt, nach einer Angabe soll es 9 Aequiv. Wasser, nach einer andern 7 enthalten. In Aetzammoniak ist das Salz nicht auflöslich, aber damit chemisch verbindbar; mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine gelblich weisse Verbindung, die durch Wasser wieder zersetzt wird und daher beim Stehen an der Luft sich wieder braunroth färbt. Durch gewöhnliches EinfachCyanEisenKalium aus Kupfervitriol gefällt ist der Niederschlag kaliumhaltig und verliert diesen Gehalt erst nach langem Auswaschen, doch ist dann das Verhältniss des Kupfers zum Eisen nicht mehr wie 2 : 1, sondern wie 3 : 1. Rein nach obiger For-

mel soll man das Salz erhalten bei Zusatz von Eisenblausäure zu einer Auflösung von essigsaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd.

2 Cu_2Cy + FeCy: weisser Niederschlag, an der Luft sich rothbraun färbend, indem es dem allgemeinen Glauben nach in die MonocyanidVerbindung übergeht.

2 ZcCy + FeCy, lufttrocken mit 3 HO verbunden, ist ein weisser Niederschlag, der etwas in CyanEisenKalium löslich sein soll, was man jedoch kaum ausmachen kann, da bei Ueberschuss des CyanEisenKaliums der Niederschlag lange suspendirt bleibt, die Flüssigkeit ganz trüb durch die Filter geht, beim Erhitzen aber unter Ausscheidung von CyanEisen (was an der Luft sich weiter verändert) zersetzt wird. Der Niederschlag hält CyanEisenKalium hartnäckig zurück und man kann der Annahme nicht widerstehen, dass es chemisch gebunden sei, dass also eigentlich ein CyanDoppelsalz vorliege, was an einem andern Platze aufgeführt werden müsse. Untersuchungen über die Zusammensetzung des Niederschlags hat neuerlich Josef Müller veröffentlicht (Wittst. Viertelj. Bd. X. S. 28); wiederholt dargestellte Praecipitate mit überschüssigem Zinksulphate enthielten (die Methode der Analyse ist nicht angegeben!):

	Ka	Zc	Fe	Cy	HO
	9,73	24,23	13,90	38,73	13,41
nach Rechnung	(1) 9,73	(3) 24,22	(2) 13,90	(6) 38,73	(6) 13,41

Man muss erstaunen über diese Uebereinstimmung der Theorie mit dem Versuche! Die Formel wäre

$$\left.\begin{matrix}KaCy\\3\,ZcCy\end{matrix}\right\} + 2\,FeCy + 6\,HO = (2\,KaCy + FeCy) + 3\,(2\,ZcCy + FeCy) + 12\,HO.$$

Ein ebenso erhaltener Niederschlag ward im Laboratorium des Verf. von O. R. E. Schäffer analysirt und zwar das eine Mal so, dass durch salpetersaures Silber das Cyan entfernt und dann die übrigen Elemente in üblicher Weise getrennt und bestimmt wurden; bei einer zweiten Analyse ward das Cyan durch Glühen mit Kupferoxyd zerstört, aus dem Glührückstande das kohlensaure Kali ausgezogen und, in Chlorid umgewandelt, bestimmt, aus der sauren Auflösung des Rückstandes das Eisen durch Aetzammoniak präcipitirt und aus der Flüssigkeit, nach Verjagung des freien Ammoniaks durch anhaltendes Kochen, durch überschüssiges Kali das Kupfer vollständig gefällt und dann das Zink aus der alkalischen Auflösung durch Umwandlung des Aetzkalis in kohlensaures Kali niedergeschlagen. Die erhaltenen Werthe waren:

	Ka	Zc	Fe	(Cy	also HO
Exp. I	12,85	22,15	14,00	38,95	12,00
II	13,30	22,53	13,53	(39,13)	11,51
nach Rechn.	(1) 13,06	(2) 22,00	(1½) 13,00	(4½) 39,00	(4) 12,00

(Das Cyan ist nicht durch Versuch bestimmt, sondern nach den Aequivalenten zugerechnet.) Hiernach ergäbe sich die Formel:

$$\left.\begin{matrix}KaCy\\2\,ZcCy\end{matrix}\right\} + 1\tfrac{1}{2}\,FeCy + 4\,HO = (2\,KaCy + FeCy) + 2\,(2\,ZcCy + FeCy + 8\,HO.$$

2 CdCy + FeCy: weisser Niederschlag, von dem unbekannt ist, ob und wie viel Wasser er enthält; leicht in Ammoniak, nicht in Säuren löslich. Bei überschüssigem Blutlaugensalz bleibt der Niederschlag Jahre lang in der Flüssigkeit aufgeschwemmt. Auch bei Anwendung von überschüssigem Kadmium und langem Aussüssren enthält der Niederschlag Kalium.

2MnCy + FeCy: weisser Niederschlag, in Salzsäure löslich, nicht in Aetzammoniak und dessen Salzen; kaum kalifrei zu erhalten.

2 CoCy + FeCy: bei überschüssigem Blutlaugensalz blass gelbgrüner Niederschlag, der sich lange in der Flüssigkeit schwebend erhält und daher sich äusserst schwer auswaschen lässt; Wasser enthaltend; auch bei abgehaltener Luft nach und nach röthlichgrau werdend, bei vorsichtiger Entfernung des meisten Wassers dunkelgrün, bei 360° hellgrün, dabei aber schon Zersetzung erleidend; in Aetzammoniak nur theilweis sich lösend. Bei Ueberschuss des ChlorKobalts erscheint ein dunkelgrüner Niederschlag, mit einem Stich ins Blaue, nach dem Trocknen stumpf mittelblau. Eine Analyse des letztern hatte kein der obigen Formel entsprechendes Ergebniss: das Eisen war bedeutend überwiegend! Es sollte das Salz in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe sich leicht auflösen und aus dieser Flüssigkeit nach einigen Stunden ein rothes krystallinisches Pulver erscheinen, was für eine chemische Verbindung von Schwefelsäure und CyanEisen-Kobalt angesehen ward; die Mutterlauge wäre dann entfärbt. Klare Auflösung konnte der Verf. nie beobachten: die entstehende Flüssigkeit war immer bräunlich von Farbe und schlammig, auch nachdem ein rothes körniges Pulver sich abgesetzt hatte; bei gelindem Erhitzen wird die Flüssigkeit pfirsich-blüthfarben, ohne sich zu klären und es entwickelt sich etwas Schwefelbioxyd. Bei Verdünnung mit Wasser kommt der ursprüngliche Körper wieder zum Vorschein, etwas heller von Farbe, wenn die s. g. Auflösung vorher erhitzt worden war.

2NiCy + FeCy: bei Ueberschuss von Chlornickel blassapfelgrüner Niederschlag, beim Trocknen bedeutend dunkelnd, fast schwarz erscheinend; bei überschüssigem Blutlaugensalz ist der Niederschlag blaugrün und bleibt lange in der Flüssigkeit schweben; frisch in Aetzammoniak löslich mit gelber Farbe.

MonocyanEisenKalium in wässriger Auflösung erzeugt in den Auflösungen

von *Cermonoxyd*salzen einen weissen Niederschlag in Salzsäure löslich;

von *Uranmonochlorid* einen hellbraunen Niederschlag, wenig in Salpetersäure oder Salzsäure löslich, leicht in Salpetersalzsäure unter Zersetzung;

von *Uransesquioxyd*salzen einen etwas dunkleren Niederschlag, mit Aetzammoniak sich gelbfärbend, in kohlensaurem Natron und Ammoniak löslich;

von *Chromnonochlorid* einen gelben Niederschlag;

von *Chromsesquichlorid* und den entsprechenden Sauerstoffsalzen keinen Niederschlag; beim Abdampfen wird die Flüssigkeit gelb und es bildet sich ein bräunlicher Niederschlag unter Entwicklung von CyanWasserstoff-Ammoniak. Wird das ursprüngliche Gemeng mit Salmiak versetzt bei 100° abgedampft, so entwickelt sich CyanWasserstoffAmmoniak; der Rückstand, so gut es geht, mit Wasser ausgezogen, ist dunkelgrün, aufgequollen und soll, ohne Rücksicht auf das Wasser, nach der Formel $FeCy + Cr_2Cy_3$ zusammengesetzt sein; nach dem Trocknen fast schwarz von muschlichem Bruche und dunkelgrünem Pulver; mit Säuren soll eine grüne Auflösung entstehen, woraus, wie man angegeben, Aether CyanEisenWasserstoff niederschlägt, Angaben, die der Verf. nicht bestätigen kann!

von *Vanadbioxyd*salzen einen citrongelben voluminösen Niederschlag, der in Säuren nicht stärker als in Wasser löslich ist und beim Trocknen grün wird;

von *Vanadsäure* in Säuren grüne in Säuren unlösliche Flocken;

von *Molybdänmonoxyd* dunkelbraunen Niederschlag, in CyanEisenKalium und in Ammoniak löslich;

von *Molybdänbioxyd* einen gleichfarbigen Niederschlag, nicht in CyanEisenKalium, aber in Ammoniak löslich, jedoch unter Zersetzung und Ausscheidung von Bioxydhydrat;

von *Molybdänsäure* mit freier Säure, einen rothbraunen Niederschlag, der bei Ueberschuss von CyanEisenKalium eine dunkelbraunschwarze Gallerte bildet; bringt man jetzt mit Wasser den Niederschlag auf ein Filter, so läuft eine grünlich blaue Flüssigkeit ab, die beim Abdampfen einen fast schwarzen Rückstand liefert; hierbei entwickelt sich CyanWasserstoff, was sehr natürlich zu sein scheint; Ammoniak wirkt zersetzend darauf;

von *Wolframsäure*, *Tantalsäure* und *Titansäure* unter gleichen Verhältnissen gelbbraune oder braunrothe Niederschläge;

von beiden *Zinnoxyden* weisse Niederschläge, in Säuren unlöslich, der in *Zinnmonoxyd*lösungen entstandene wird an der Luft allmälig gelb, der in der Auflösung des durch Salpetersäure erzeugten *Zinnbioxyds* entstandene ist gewöhnlich gelatinös und wird unter Entwicklung von CyanWasserstoff nach und nach blau;

von *Wismuth* unter starker Entwicklung von CyanWasserstoff einen gelbweissen Niederschlag, der bei vorwaltendem Kaliumsalze wochenlang in der Flüssigkeit suspendirt bleibt; ein gleicher Körper entsteht beim Uebergiessen von zerriebenen Krystallen des salpetersauren Wismuths mit gesättigter Auflösung von CyanEisenKalium; an der Luft tritt gewöhnlich grüne Färbung ein; Salpetersäure und Ammoniak wirken zersetzend.

Von andern MonocyanSalzen dieser Gruppe sind nur noch solche von **MonocyanMangan** und **MonocyanKobalt** anzunehmen oder vielmehr man weiss nur, dass sich die genannten Cyanide in einer Lösung von CyanKalium auflösen und schliesst hieraus auf die Möglichkeit weiterer Verbindungen. Ausserdem kennt man aber dergleichen Salze von **MonocyanNickel,** in nicht unbeträchtlicher Anzahl. Dieselben sind soviel man weiss nach der Formel $RCy + NiCy$ zusammengesetzt.

Das Salz von *CyanWasserstoffAmmoniak* schiesst beim Abdampfen der Auflösung in Nadeln an, während der grösste Theil sich zersetzt.

CyanNickelKalium bildet mit Wasser nach Wöhler honiggelbe, durchsichtige schiefe rhombische Säulen, an den scharfen Seitenkanten und stumpfen Ecken abgestumpft; nach Rammelsberg giebt es braungelbe Krystalle, welche in der Wärme 6,61 % = 1 Aequiv. Wasser verlieren und pomeranzgelbe Krystalle, die bei 200° nur 3,17% = ½ Aequiv. Wasser abgeben; die orangefarbenen Krystalle gehören nach Rammelsberg zum monoklinoëdrischen Systeme und enthalten 1 Aequiv. Wasser. (Pogg. Ann. XC. 35); nach L. Gmelin verlieren die Krystalle bei 100° längere Zeit erhalten, alles KrystallWasser; das trockne Salz ist blassgelb, undurchsichtig und schmilzt vor dem Glühen.

CyanNickelNatrium krystallisirt mit 3 Aequiv. Wasser in gelben lan-

gen sechsseitigen Nadeln, welche bei längerem Erhitzen bis 100° ihr Wasser verlieren; der Rückstand ist gelbweiss, undurchsichtig und schmilzt in höheren Temperaturen.

CyanNickelBaryum giebt mit 3 Aequiv. Wasser gelbe durchsichtige monoklinoëdrische Krystalle.

CyanNickelStrontium fand Handl ebenso wie das vorige Salz monoklinoëdrisch krystallisirt; das Wasser ist nicht bestimmt worden.

CyanNickelCalcium schiesst mit nicht bestimmter Menge von Wasser in dunkelgelben Krystallen an, welche beim Erhitzen fahlgelbe Farbe und talkartiges Ansehn bekommen, ohne zu schmelzen.

Die Auflösung des Kaliumsalzes giebt folgende Reactionen:

in Auflösung von *essigsaurem Blei* setzt sich erst nach einigen Tagen ein gelbes Krystallpulver ab;

in dergl. von *salpetersaurem Silber* erscheinen weisse, am Lichte weissbleibende Flocken, in Ammoniak löslich, nicht in Salpetersäure;

in *Kupferoxyd*salz dicker apfelgrüner Niederschlag, in Ammoniak farblos löslich;

*Kobalt*salze werden blassroth gefällt;

Eisenmonoxydsulphat erzeugt einen weissen Niederschlag, welcher bei längerem Stehen blau wird;

Eisensesquioxydsulphat oder Sesquichlorid giebt einen rothgelben Niederschlag, vielleicht übereinkommend mit dem Niederschlag, welchen SesquicyanEisenKalium in Nickelauflösungen hervorbringt.

Die **Sesquicyanide** der Eisengruppe bilden sämmtlich Salze nach Einer Formel: $3RCy + R'_2Cy_3$. Soweit die Beobachtungen reichen besitzen die Salze von Einer Basis in allen vier Reihen (Fe_2Cy_3, Mn_2Cy_3, Co_2Cy_3, Cr_2Cy_3) gleichen Wassergehalt (wenn sie mit Wasser sich vereinigen) und gleiche Form. Man hat dafür auch die unhaltbare Formel Cfdy 3 R gebraucht (Cfdy, FerridCyan $= Fe_2Cy_6$).

So nützlich die Zusammenstellung der vier Reihen von Sesquicyansalzen hinsichtlich der Uebersicht wäre, so muss sie doch hier unterbleiben, da die Kenntniss derselben noch zu wenig gleichmässig ist.

SesquicyanEisenSalze sind etwa folgende bekannt:

SesquicyanEisenWasserstoffAmmoniak bildet rubinrothe kurze schiefe rhombische Säulen mit 6 Aequiv. Wasser, ist luftbeständig, leicht in Wasser löslich, durch Weingeist aus wässriger Lösung *nicht* fällbar und daher mittels desselben leicht von MonocyanEisenKalium zu befreien.

SesquicyanEisenKalium, *rothes Blutlaugensalz*, nicht mit Wasser zu verbinden, krystallisirt in rhombischer Krystallform nach Schabus, welcher sehr ausführliche Beobachtungen darüber mitgetheilt hat; Kopp beobachtete dagegen rundum ausgebildete Krystalle von unverkennbar monoklinoëdrischem Habitus (Giessn. Jahresb. 1850, Seite 359). Die Krystalle zeigen rubinrothe Farbe in grossen Aggregaten, hellere, sogar gelbe Farbe in feinen Krystallen und in Pulverform; das Salz hat salzigen Geschmack; 1,845 spec. Gew.; löst sich in der Kälte in 3 bis 4 Th. Wassers auf, reichlicher in erhöhter Temperatur, in Weingeist um so weniger, je concentrirter derselbe ist. Die Auflöslichkeit des rothen Blutlaugensalzes

in Wasser ist von Wallace genauer bestimmt. Es lösen nämlich 100 Th. Wasser

bei	$4^o,4$	10^o	$15^o,6$	$37^o,8$	100^o	$104^o,4$	Siedepunkt der Lö-
	33,0	36^o	40, 8	58, 8	77,5	82, 6	sung

Theile des Salzes auf.

SesquicyanEisenNatrium, bildet mit 2 oder 3 Aequiv. Wasser rubinrothe, gerade vierseitige Säulen mit abgestumpften Seitenkanten (das entsprechende Sesquicyan*Cobalt*Natrium krystallisirt mit *vier* Aequiv. HO!); wie das Kalisalz leicht mit einem grünen Pulver beschlagen, bei 50^o schmelzend; nach Bette an der Luft zerfliesslich; ob das Salz an der Luft zerfliesse oder verwittere, soll von dem Feuchtigkeitszustande der Luft abhängen; in 5,3 kalten Wassers löslich in 1,25 kochenden Wassers; concentrirte Auflösung soll einen grünlichen Strich zeigen; in Weingeist wenig löslich und dadurch aus nicht zu verdünnter wässriger Auflösung fällbar.

3 BaCy + Fe_2Cy_3 bis jetzt nur in Verbindung mit dem Kaliumsalze bekannt.

3 CaCy + Fe_2C_3, wie alle bisher aufgeführten SesquicyanEisensalze durch Chlor aus dem resp. MonocyanEisenSalze darstellbar, krystallisirt mit 12 Aequiv. Wasser verbunden in feinen morgenrothen Nadeln, bildet pomeranzfarbenes Pulver, zerfliesst an der Luft und ist durch Weingeist aus wässriger Auflösung zu präcipitiren.

3 MgCy + Fe_2Cy_3, rothbraune, nicht krystallisirte Masse; die wässrige Auflösung wird nicht durch Weingeist gefällt; die concentrirte wässerige Auflösung hat hellgrüne, die verdünnte gelbe Farbe; die Analyse gab 9,57% Magnesium und 12,85% Eisen, was mit der Formel nicht ganz übereinstimmt (denn auf 9,6 Magnesium käme 14,9 Eisen!); das Cyan hinzugerechnet bliebe für Wasser 18 bis 20 Aequiv.

3 PbCy + Fe_2Cy_3 entsteht bei Vermischung concentrirter Auflösungen von rothem Blutlaugensalz und salpetersaurem Blei nicht als Niederschlag, sondern scheidet sich beim Abkühlen in dunkelrothbraunen, durchscheinenden Krystallen, die oft hahnekammförmig vereinigt sein sollen; in Wasser wenig löslich.

3 AgCy + Fe_2Cy_3 erscheint als lebhaft gelbbrauner Niederschlag, wenn das rothe Blutlaugensalz zu überschüssigem salpetersaurem Silber hinzugefügt wird; derselbe färbt sich, wenn durch erneutes Wasser das überschüssige Silber ausgezogen wird, plötzlich hell kermesfarbig, oder so wie Eisensesquioxyd, was durch kohlensaures Natron gefällt ist; Zusatz von salpetersaurem Silber erzeugt die erste Farbe wieder; es scheint hier demnach eine Verbindung des Cyansalzes (3 AgCy + Fe_2Cy_3) mit salpetersaurem Silber zu entstehen, die aber sehr locker ist. Der ausgewaschene Niederschlag hat nach dem völligen Austrocknen, wobei etwas Blausäure oder Cyan sich entwickelt, pistaziengrüne Farbe und färbt sich mit salpetersaurem Silber wie der feuchte Niederschlag. Derselbe enthält kein Wasser chemisch gebunden. Bei Ueberschuss von SesquicyanEisenKalium entsteht in der Silberauflösung bei gewöhnlicher Temperatur ein heller, fast orangefarbener Niederschlag, der beim Kochen gelblichgrün wird; die trübe Flüssigkeit erhält sich sehr lang in diesem Zustande und zeigt bald Gehalt von CyanSilber, während Eisenoxydoxydul sich ausscheidet.

$3\,CuCy + Fe_2Cy_3$, mit überschüssigem Kupfersalze dargestellt, braungelb, trocken aber fast schwarz; zersetzt sich beim Auswaschen ein klein wenig; bei gelinder Wärme getrocknet und dann längere Zeit unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure aufgehoben enthält der Körper 9 Aequiv. Wasser; die untersuchte Probe enthielt nicht ganz $^1/_2{}^0/_0$ Kalium; es wird angegeben, dass das Salz nicht kalifrei sich erhalten lasse. In ätzendem und kohlensaurem Ammoniak auflöslich. Bei Ueberschuss von Blutlaugensalz bleibt der Niederschlag lange suspendirt, und es wird die Flüssigkeit bald kupferhaltig.

$3\,Cu_2Cy + Fe_2Cy_3$ ist ebenso wenig bekannt wie das entsprechende MonocyanEisenSalz: man hat es bis jetzt nur als rothbraunen Niederschlag erhalten, der in Aetzammoniak löslich war.

$3\,ZcCy + Fe_2Cy_3$ ist ein gelber Niederschlag, der in reinem Wasser etwas löslich ist und von welchem Josef Müller (Wittst. Vierteljahrschr. B. X. S. 30) eine Analyse mitgetheilt hat, deren Resultat mit der Rechnung ganz ausserordentlich übereinstimmt! In Aetzammoniak ist das Salz sehr leicht auflöslich. Wird schwefelsaures Zink mit nicht überschüssigem SesquicyanEisenKalium gefällt, so hat man erst eine farblose Flüssigkeit mit Reaction auf Zink, nicht auf rothes Blutlaugensalz, später färbt sich das Auswaschwasser gelb, mit der Zeit immer dunkler, und man findet darin Zink; es färbt sich intensivblau sowohl mit Eisen-Monochlorid, als auch mit -Sesquichlorid. Ob dann der Filterinhalt genau die oben angegebene Zusammensetzung haben möchte, ist sehr zu bezweifeln.

Die übrigen SesquicyanEisenSalze hat man noch weniger genau geprüft, man kennt sie nur als Niederschläge, welche das SesquicyanEisenKalium in den resp. Metallauflösungen erzeugt; also:

*Quecksilbermonoxyd*salz giebt mit dem genannten Cyansalze einen gelben Niederschlag; Quecksilbermonochlorid bleibt einige Zeit lang damit unverändert, aber dann bildet sich unter Entwicklung von CyanWasserstoff ein blauer Absatz.

*Quecksilbersemioxyd*salz erzeugt einen dicken gelben Niederschlag, der später weiss, dann grün sich färbt.

Mit *Cadmium*-Salz entsteht ein bräunlichgelber Niederschlag, welcher in Aetzammoniak leicht löslich ist.

*Manganmonoxyd*lösung giebt einen Niederschlag in feinen graubraunen Flocken, welche mit Ammoniak erhitzt sich heller färben.

*Kobalt*auflösung giebt dunkelrothe dicke Flocken, welche mit Ammoniak sich rostbraun färben, ohne sich zu lösen.

*Nickel*auflösung erzeugt einen dicken, braungelben oder rothbraunen Niederschlag.

In *Uransesquioxyd*auflösung wird ein rothbraunes Präcipitat gebildet, in kohlensaurem Ammoniak löslich.

*Vanadinbioxyd*salz giebt einen grünen, gallertartigen Niederschlag.

Zinnmonochlorid bildet eine weisse Gallerte, die in Ammoniak etwas sich auflöst.

Zinnbioxyd in Säuren gelöst erzeugt keinen Niederschlag.

Die **SesquicyanManganSalze** sind sehr wenig bekannt.

SesquicyanManganKalium bildet wasserfreie, braunrothe Nadeln, wie

das entsprechende Eisensalz. Die Auflösung dieses Salzes, welche nur unter Zusatz von etwas CyanKalium möglich ist, giebt folgende Reactionen:

in *Blei*auflösung entsteht ein brauner Niederschlag;

in *Silber*auflösung wird dadurch ein gelbbraunes Präcipitat hervorgebracht, der mit freier Säure scharlachroth sich färbt, beim Auswaschen aber die frühere Farbe wieder annimmt;

in *Kupfermonoxyd*salz kommt ein grauer Niederschlag zum Vorschein;

Zink- und *Cadmium* erzeugen rosenrothe Niederschläge;

*Eisenmonoxyd*salz giebt einen lebhaft blauen Niederschlag,

*Eisensesquioxyd*solution keine Verändrung.

Ueber die **SesquicyanKobaltSalze** weiss man im Speciellen etwa Folgendes:

SesquicyanKobaltWasserstoffAmmoniak $= 3\,HNHCy + Co_2Cy_3 + HO$, durch Sättigen des CyanKobaltWasserstoffs mit Ammoniak leicht zu erhalten, krystallisirt in farblosen, geschoben vierseitigen Tafeln, durchsichtig, das Wasser bei 100° nicht verlierend, auch nicht in höherer Temperatur ohne weitergehende Zersetzung: bei 225° geht CyanWasserstoffAmmoniak und kohlensaures Ammoniak fort; der Rückstand sieht blau aus. Das Salz löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist.

SesquicyanKobaltKalium bildet wasserfreie blassgelbe, durchsichtige Krystalle von der nämlichen Form wie das entsprechende Eisensalz, ist in Wasser leicht löslich; die Auflösung ist farblos; Vitriolöl sollte daraus das Salz unverändert als weisses Pulver niederschlagen, nach Zwengers Beobachtungen ist aber die entstandene Ausscheidung CyanKobaltWasserstoff. In Weingeist ist das Salz unlöslich und wird dadurch aus wässriger Auflösung gefällt.

SesquicyanKobaltNatrium, mit 4 Aequ. Wassers verbunden (11,25%) krystallisirt in farblosen, durchsichtigen langen Nadeln, bei 100° das Wasser langsam, aber vollständig abgebend; in Wasser leicht, in Weingeist nicht auflöslich.

SesquicyanKobaltBaryum, mit 22 Aequ. Wassers nach den bisherigen Beobachtungen verbunden, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Prismen, in warmer Luft oder bei 100° verwitternd, und dabei 23% = 16 Aequ. Wassers abgebend; ob die übrigen 6 Aequiv. ohne Zersetzung des Salzes sich austreiben lassen, ist nicht angegeben; das Salz löst sich in Wasser leicht, in Weingeist nicht auf.

SesquicyanKobaltBlei mit 4 Aequ. Wassers in perlglänzenden Blättchen krystallisirend, bei 100° 3 Aequ. Wassers abgebend, in Wasser sehr leicht, nicht in Weingeist löslich. Mit Ammoniak giebt die wässerige Auflösung des Salzes einen weissen, in Säuren löslichen Niederschlag, nicht immer von gleicher Zusammensetzung, als dessen wahrscheinliche Formel aufgeführt wird: $(3\,PbCy + Co_2Cy_3) + 6\,PbO + 6\,HO$; in der Flüssigkeit findet sich SesquicyanKobaltWasserstoffAmmoniak.

$3\,AgCy + Co_2Cy_3$, wasserfrei, weisser käsiger oder krystallinisch-flockiger Niederschlag, in Wasser und Säuren unlöslich, beim Kochen sich schwärzend; in Aetzammoniak auflöslich und aus dieser Auflösung erscheinen beim Verdampfen farblose, durchsichtige Säulen, aus $(3\,AgCy\ Co_2Cy_3) + H_3N + HO$ bestehend, bei 170° in diese Elemente zerfallend; diese Ver-

bindung ist in Wasser unlöslich. Bei Ueberschuss des SesquicyanKobalt-Kaliums trennt sich der Niederschlag schwer von der Flüssigkeit und lässt sich nicht aussüssen; denn er geht als weisser Schlamm mit durch das Filter; beim Kochen der trüben Flüssigkeit klärt sie sich etwas und wird stark silberhaltig.

$3\,CuCy + Co_2Cy_3$ schlägt sich als hellblauer Körper nieder, der lufttrocken 7 Aequ. Wassers enthält, wovon bei 240° nur 5 Aequ. fortgehen; in Wasser und Säuren unlöslich, durch Aetzkali zersetzbar. Wird die Flüssigkeit mit dem blauen Niederschlage längere Zeit gekocht, so bildet sich ein dunkelgelber Körper, der sich jedoch von dem noch unveränderten blauen Körper nicht trennen lässt. Bei Ueberschuss des CyanKobaltKalis zur Fällung der Kupferauflösung bleibt die ganze Flüssigkeit trüb, geht ebenso durch die Filter, klärt sich auch bei langem Stehen (Wochen lang!) nicht, auch nicht durch tagelanges Kochen; hierbei wird jedoch der Niederschlag graulichgrün, nach dem Abkühlen gallertartig, und zeigt am Boden einen schwarzen, pulverigen Absatz. Der blaue Niederschlag ist in Aetzammoniak auflöslich mit blauer Farbe; diese Lösung setzt bei langsamer Verdampfung lasurblaue prismatische Krystalle ab, deren Zusammensetzung durch die Formel $(3\,CuCy + Co_2Cy_3) + 2\,H_3N + 5\,HO$ vorgestellt wird; dieselbe Verbindung wird aus der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Weingeist als krystallinisches Pulver gefällt; in der Wärme wird das Ammoniak weggejagt.

$3\,NiCy + Co_2Cy_3$ kommt durch Präcipitation mit dem Kaliumsalze immer kaliumhaltig zum Vorschein: der Niederschlag ist hellblau, gelatinös, getrocknet ist er grünlichblau, von muschlichem Bruche und enthält 12 Aequiv. Wasser; dieses Wasser geht in der Wärme fort, wobei das Salz grau wird. Frisch gefällt ist es in Aetzammoniak löslich, aus welcher Lösung bei langsamer Verdampfung $(3\,NiCy + Co_2Cy_3) + 2\,H_3N + 7\,HO$ in bläulichen schuppigen Krystallen erscheint; diese Verbindung verhält sich in der Wärme wie die entsprechende vom Kupfer.

Ausser diesen Erfahrungen, welche wir grössten Theils Zwenger verdanken, weiss man noch, dass das Kaliumsalz folgende Reactionen äussert:

in *Quecksilbersemioxyd*lösung entsteht ein weisser Niederschlag;

Quecksilbermonochlorid bleibt unverändert;

Zink-, Mangan- und *Eisen-*Monoxyd-Lösungen werden weiss gefällt; bei überschüssigem CyanKobaltKalium setzen sich die Niederschläge beinahe gar nicht. Die Flüssigkeit über dem Zinkniederschlage, die sich doch nach einiger Zeit geklärt hatte, gab mit ChlorWasserstoff unter Entwicklung von CyanWasserstoff einen weissen Niederschlag.

*Eisen*sesquichlorid giebt anfangs keinen Niederschlag, nur eine dunklere Färbung der Flüssigkeit; nach einiger Zeit tritt Trübung ein und es bildet sich ein citrongelber Niederschlag und *Uran-Sesquioxyd*lösungen werden nicht verändert;

*Zinnbioxyd*auflösung wird nur unbedeutend getrübt;

*Titan*auflösung gar nicht.

SesquicyanChromSalze sind in dieser Gruppe zur Zeit nächst den entsprechenden Mangansalzen am dürftigsten untersucht. Man weiss darüber etwa Folgendes:

SesquicyanChromKalium schiesst in der Form des rothen Blutlaugensalzes ebenfalls wasserfrei an; es ist gelb, in vertheiltem Zustande weiss, die Auflösung wird braunroth angegeben, sie ist aber mehr gelb und hat zu folgenden Versuchen gedient:

mit *Baryt*wasser und mit *Chlorbaryum* kommt ein weissgrauer Niederschlag zum Vorschein;

mit salpetersaurem *Blei*oxyd entsteht keine Verändrung, mit neutralem und mit basisch essigsaurem Blei ein weisser Niederschlag, der letztere besitzt nach dem Trocknen hellblaugraue Färbung; frisch erzeugt löst er sich im überschüssigen essigsauren Blei auf, nicht im Cyansalze;

mit salpetersaurem *Silber* erhält man einen weissen oder blassgelben Niederschlag, der mit SchwefelWasserstoff zersetzt, SesquicyanChrom-Wasserstoff liefert;

schwefelsaures *Kupfer*oxyd giebt anfangs einen schmutziggrauen Niederschlag, bei mehr Kupferauflösung einen grünen, auch schmutzigen Niederschlag, beim Kochen etwas schwindend, in der Farbe aber sich nicht ändernd;

mit *Quecksilbersemioxyd*auflösung bildet sich ein weisser Niederschlag, der bald braun, später noch dunkler sich färbt und endlich zu einem Gemenge vom Chromsesquicyanid mit Quecksilber zerfällt;

mit *Quecksilbermonochlorid* entsteht keine Verändrung;

mit *Zink*auflösung bildet sich ein weisser Niederschlag, beim Kochen unter CyanWasserstoffentwicklung gelb werdend; nach dem Trocknen ist er wie der Bleiniederschlag gefärbt;

*Kobalt*auflösung wird blau gefällt,

*Eisenmonoxyd*auflösung ziegelroth,

Eisensesquichlorid nicht verändert.

Ehe auf Verbindungen der einfachen Cyansalze übergegangen wird, scheint es angemessen, die Betrachtung einer Gruppe von Körpern hier einzuschieben, welche der geschriebenen Formel nach, allerdings auch als Verbindungen einfacher Cyansalze mit einem einfachen Verbrennungsproducte, einem Oxyde des Stickstoffs, betrachtet werden können, welcher Betrachtungsweise jedoch auch Manches sich entgegensetzen lässt. Es sind diess die von Playfair zuerst genauer untersuchten und von ihm so genannten *Nitroprussid*verbindungen (wohl besser *Nitroferrocyanidsalze* zu nennen, da das *Prussian* oder *Prussin* Graham's nur mit einer unhaltbaren Theorie zusammenhängt).

In den **Nitrocyanidsalzen** nahm Playfair Stickstoffmonoxyd an und stellte dafür die Formel auf $Fe_5Cy_{12} + NO + 5\,R$. Gerhardt verwarf wie es scheint zuerst das Monoxyd des Stickstoffs, substituirte dafür das Bioxyd und gab als Formel: $Fe_2Cy_5NO_2 + 2\,R$, nach welcher $^1/_6$ Cyan im formulirten Tricyanid des Eisens durch StickstoffBioxyd ersetzt erscheint. Die schwachen Seiten einer solchen Formel glaubt Verf. S. 26 ff. einiger Maassen nachgewiesen zu haben: es nützt auch nichts, das sechste Aequiv. von Cyan vorzustellen, denn es fehlt an Radical, da mit R_2Cy_6 immer 3 R sich verbinden. Die in der Zeit zunächst, obgleich erst im letzten Jahre folgende Aeusserung einer Ansicht über die Zusammensetzung dieser Salze,

von Gentele, kann als völlig unmotivirt und aller festen Unterlagen entbehrend mit Stillschweigen übergangen werden; sie ist mitgetheilt im J. f. pr. Ch. LXXIV. 199 ff. — Eine merkwürdige Beziehung der Nitrocyanidsalze haben wir neuerlich kennen lernen durch Roussin's Untersuchungen über Verbindungen von Eisensesquisulphid mit andern (Mono-) Sulphiden und Stickstoffbioxyd; obgleich diese Untersuchungen noch viel zu wünschen übrig lassen, so ist doch im Allgemeinen die Kenntniss der Thatsache von Wichtigkeit, dass das Stickstoffbioxyd mit analogen Eisenverbindungen sich vereinigen kann, so mit Schwefelsalzen, wie mit Cyansalzen. Die Vereinbarkeit mit Sauerstoffsalzen ist wohl auch bekannt, aber sie tritt viel weniger stark und deutlich hervor, indem die Verbindungen viel leichter wieder aufgelöst werden, auch das Verhältniss in den Bestandtheilen der Salze nicht verändert erscheint. Man muss wohl beachten, dass in den Sauerstoffsalzen, mit welchen Stickstoffbioxyd sich verbindet, das Monoxyd des Eisens enthalten ist, dass das Stickstoffbioxyd auch mit Monochlorid (wahrscheinlich auch mit den übrigen analogen Verbrennungsproducten) des Eisens eine gleiche Verbindung eingeht, während in den Schwefel- und CyanSalzen, in welchen Stickstoffbioxyd vorkommt, die resp. Eisensesquicombusten sich vorfinden: oder vielmehr, worin die Hauptsache zu bestehen scheint, dass dort das Eisen den basischen, hier den sauren Theil der Salze bildet; liesse sich hieraus nicht der Schluss ziehen, dass das Stickstoffbioxyd in einer ähnlichen Weise durch die Eisensesquicombusten gebunden würde, wie die Schwefel- oder CyanBase? Bei den Nitrocyanidsalzen scheint sogar der Schluss gewisser Maassen sich zu rechtfertigen, dadurch, dass mit dem Stickstoffbioxyd die Stelle des sonst fehlenden dritten Aequiv. in der Basis des Salzes ausgefüllt wird.

Die verdienstliche Untersuchung Playfair's hat das Verhältniss der Bestandtheile in folgenden Verbindungen kennen gelehrt, welches Verhältniss mit denen zu vergleichen ist, wie sie sich nach der Formel Playfair's (I) $Fe_3Cy_{12}(NO)_3 + 5R$ und nach der hier angenommenen Formel (II) $NO_2 + 2RCy + Fe_2Cy_3$ ergeben.

R = H	giebt Exp. für	R	Fe	H	C	N	Hydratoid Wasser.
			23,69 bis	1,69 bis	24,74 bis	36,73	
			23,88	1,77	24,92		
	Mittel a. 3 Vers.		23,81	1,73	24,80		
	Rchg. n. I.		24,26	1,90	24,95	36,39	6 HO
	- - II.		23,73	1,70	25,42	35,59	2 HO
$= H_3N,H$	Exp.		22,18 bis	3,28 bis	22,90 bis	46,89 bis	bei 100° entweicht 15,09 bis 16,94 pc.
			21,99	3,09	22,42	45,08	aus den Kryst. n. Rchn. 15,15 %
	Mittel a. 2 od. 3 Vers.		22,085	3,19	22,69	45,985	= 5 HO.
	Rchn. n. I.		22,1	3,2	22,6	45,9	
	- - II.		22,2	3,1	23,8	44,4	
= Ka	Exp.	25,95 bis	18,90 bis	0,66	19,71 bis		
		26,93	19,20		19,55		
	Mittel a. 4 od. 5 V.	26,41	19,06		19,63		
	Rechn. n. I.	26,35	18,92	0,40	19,46		3 HO.
	- - II.	25,84	18,46	0,33	19,78		1 HO bei 100°, Kryst. 5 HO.
= Na	Exp.	15,16 bis	19,28 bis	1,33 bis	19,53 bis	27,78 bis	
		16,35	19,91	1,62	20,44	28,79	
	Mittel a. 8 od. 9 V.	15,83	19,54	1,46	20,03	28,285	
	Versuch von Kyd	15,42	19,70	1,32	20,54	29,35	
	Rchn. n. I.	16,0	19,3	1,3	19,9	29,0	10 HO
	- - II.	15,4	18,8	1,3	20,1	28,8	4 HO
		15,92	19,39	1,04	20,76	29,06	3 HO
= Ba	Exp.	34,45	14,07	1,57	14,90		
		34,79	14,13	1,25	15,08		
	Rchg. n. I.	34,4	14,0	1,5	14,4		5 HO
	- - *	34,3	14,0	1,5	15,0		
	- - II.	34,46	14,06	1,26	15,07		5 HO

* nach der Formel: $2 Ba + Fe_2 Cy_5 NO + 6 HO$.

R = Ca	giebt Exp. für	R	Fe	H	C		Hydratoid Wasser.
		14,14	21,09	1,09	21,47		bei 100° getrocknet.
	Rchg. n. I.	15,08	21,12	0,75	21,72		5 HO
	- - II.	14,60	20,44	0,73	21,90		2 HO
= Ag	Exp.	49,92 bis	13,11 bis	0,14 bis	13,18 bis	19,02 bis	
		50,55	12,93	0,33	13,51	19,51	
	Mittel a. 4 u. 3 V.	50,13	13,03	0,26	13,265	19,28	
	Rchn. n. I.	50,1	13,0	0,2	13,4	19,5	2 HO
	- - II.	50,02	12,96	—	13,88	19,44	o
		49,00	12,70	0,23	13,60	19,04	1 HO
= Cu		22,71 bis	20,51 bis	0,31 bis	21,18 bis	29,86 bis	
		22,88	20,40	0,37	21,35	31,12	
	Mittel a. 2 bis 4 V.	22,795	20,455	0,325	21,25	30,65	
	Rchn. n. I.	23,29	20,38	0,14	20,96	30,57	1 HO
	- - II.	22,86	20,00	—	21,43	30,00	o
= Zc	Exp.	22,26	20,07	0,39	20,53		
	Rchn. n. I.	23,54	19,97	0,29	20,54		2 HO
	- - II.	23,40	19,86	—	21,27		o
= Fe	Exp.		38,41 bis	1,10 bis	19,85 bis		
			37,92	1,22	20,14	29,28	
	Mittel a. 3 Vers.		38,26	1,18	19,96		
	Rchn. n. I.		38,35	1,10	19,73	28,77	8 HO
	- - II.		37,46	1,00	20,07	28,10	3 HO

Die Darstellung dieser Verbindungen nimmt ihren Anfang mit der des Kalium- oder Natrium-Salzes. Dieselbe besteht aber in Behandlung von gemeinem Blutlaugensalz mit käuflicher Salpetersäure (? 1,4 spec. Gew.), der man ein gleiches Volum Wasser zugesetzt hat; die grösste Ausbeute soll man erhalten, wenn man auf das Blutlaugensalz etwa das gleiche Gewicht der concentrirten Säure anwende. Nachdem die Auflösung des CyanEisen-Kaliums in der Flüssigkeit erfolgt ist (es entwickelt sich hierbei Stickstoff- und KohlensäureGas), erwärmt man die Flüssigkeit im Wasserbade so lange, bis dieselbe mit Eisenvitriol keinen Niederschlag von Cyanblau mehr giebt, sondern sich höchstens nur blau färbt; beim Abkühlen krystallisirt dann Salpeter- und Oxamid aus; die braune Mutterlauge wird nun mit kohlensaurem Kali oder Natron neutralisirt, der entstehende Niederschlag entfernt und die Flüssigkeit zur Bildung von Krystallen abgedampft. Das Natronsalz krystallisirt leichter als das Kalisalz. Um diese Salze noch reiner zu erhalten, fällt man die Auflösung der rohen Krystalle durch eine Kupferauflösung und zersetzt den entstandenen Präcipitat mit der nöthigen Quantität von Kali oder Natron und kann auf diese Weise am besten auch die entsprechenden Salze von Baryum, Strontium und Calcium darstellen; das Ammoniaksalz hat man durch Behandlung des Eisenniederschlags mit nicht überschüssigem Aetzammoniak gewonnen. — Später hat E. W. Davy angegeben, soll NitrocyanidKalium entstehen, wenn Chloroxyde auf gelbes Blutlaugensalz in Auflösung einwirken, so unterchlorige Säuren bei 33 bis 43°, Chlorsäure in Verbindung mit Kali im Sonnenlichte; sehr leicht soll die Darstellung sein, wenn man ein Gemeng von 1 Th. Blutlaugensalz und 2 bis 3 chlorsaurem Kali macht und darauf $3\frac{1}{2}$ Salzsäure mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt giesst; die Einwirkung geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Kleine Portionen von Salzsäure und chlorsaurem Kali erzeugen nach Kolb blos *rothes* Blutlaugensalz. Nach keinem der oben angegebenen Verhältnisse der Materialien sah Verf. auch nur eine Spur von NitrocyanidKalium entstehen,

Das *Ammoniak*salz, $NO_2 + 2H_3NHCy + Fe_2Cy_3$, krystallisirt unter der Luftpumpe schwierig in dunkelrothen, rhombischen Krystallen, welche in Wasser sich leicht auflösen, an der Luft sogar etwas zerfliessen und im Wasserbade 15 bis 16 % verlieren; nimmt man diesen Verlust für Wasser, so betrüge dasselbe 5 Aequiv. In der Wärme beschlägt es leicht mit einer blauen Decke.

Das *Kalium*salz, $NO_2 + 2KaCy + Fe_2Cy_3$, schiesst sehr schwierig in dunkelrothen Krystallen des monoklinoëdrischen Systems an; gewöhnlich scheidet es sich amorph aus; löst sich bei 16° im gleichen Gewichte Wassers, nicht in Weingeist auf; an der Luft ist es in geringem Grade zerfliesslich und wird in Auflösung bald zersetzt, wobei es zunächst grüne Farbe annimmt. Bei 100° getrocknet hält es noch 1 Aequiv. Wasser zurück; ob dasselbe ohne Zersetzung des Salzes ausgetrieben werden könne, ist nicht ermittelt; das lufttrockne Salz verliert bei 100° im Mittel von 4 Versuchen 11,73 %, was etwa $4\frac{1}{2}$ Aequiv. ausmachen würde; man darf wohl annehmen, die Krystalle enthalten 5 Aequiv. Wasser, wornach sich 13,26% berechneten.

Das *Natrium*salz, $NO_2 + 2NaCy + Fe_2Cy_3$, bildet, besonders leicht

bei langsamem Abdampfen, rubinrothe Prismen, des monoklinoëdrischen Systems, welche an der Luft nicht zerfliessen und bei 100° ihr Gewicht nicht verändern; ob das Salz die 3 Aequiv. Wasser, welche in den Krystallen enthalten sind, vollständig abgeben kann, ohne eigene Verändrung, ist nicht untersucht. Seine wässrige Lösung entwickelt im Sonnenlichte Stickstoffbioxyd.

Das *Baryum*salz schiesst beim Abdampfen der Auflösung im luftleeren Raume in dunkelrothen quadratischen Krystallen an, bisweilen auch in platten Prismen, vielleicht von anderm Wassergehalte; es ist leicht in Wasser löslich, nicht zerfliesslich. Die Krystalle verlieren im Wasserbade 14,92 bis 15,23 % Wasser; hiernach hätte man wohl anzunehmen, dass das Salz 12 Aequiv. Wasser enthalte, wovon 7 Aequiv. bei 100° fortgehen, welche freilich nur 13,66 % betragen würden; nimmt man 8 Aequiv. an, so betrügen sie 15,61 %.

Das *Calcium*salz krystallisirt in dunkelrothen, ziemlich stark glänzenden Krystallen des monoklinoëdrischen Systems, mit sehr vollkommener Spaltung, in Wasser sehr leicht auflöslich. Die Krystalle verlieren bei 100° 17,85 % Wasser und scheinen demnach 10 Aequiv. Wasser zu enthalten, wovon ohngefähr 8 Aequiv. bei 100° fortgehen.

Das *Blei*salz ist ebenso auflöslich, wie das reine SesquicyanEisenBlei, und es entsteht daher kein Niederschlag bei Vermischung von neutraler Bleiauflösung mit NitrocyanidKalium oder -Natrium. Der weisse Niederschlag, der in basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht, ist nicht untersucht.

Die *Silber*verbindung, $NO_2 + 2 AgCy + Fe_2Cy_3$, bildet einen in Wasser, Weingeist und Salpetersäure unlöslichen, blass fleischfarbenen oder schwach röthlichgelben Körper, der in Aetzammoniak zwar auflöslich ist, in dieser Auflösung aber bald Zersetzung erleidet: es scheiden sich weisse Krystalle, meist mit etwas Eisensesquioxyd aus; die weissen Krystalle sind eine Verbindung des Silbersalzes mit Ammoniak, letzteres wird durch Wasser ausgezogen, während ersteres zurückbleibt. Das lufttrockne Silbersalz könnte vielleicht 1 Aequiv. Wasser enthalten, da dasselbe bei 100° getrocknet über 100° 1,26 bis 2,97 % Wasser abgiebt: es müsste solches nach jener Voraussetzung 2,04 % ausmachen.

Ob eine *Quecksilber*verbindung besteht, weiss man nicht; eine Quecksilberauflösung bleibt ebenso ungefällt, wie eine neutrale Bleisalzauflösung (s. oben).

Das *Kupfer*salz wird als ein blassgrüner Niederschlag erhalten, der in Wasser und Weingeist unlöslich ist, im feuchten Zustande am Lichte schiefergrau sich färbt und bei 38° getrocknet, bei 100° 9,92 bis 11,42 % Wasser abgiebt; diess würde etwa 3 Aequiv. ausmachen, nach welcher Annahme nicht ganz 9 % Wasser sich berechnen; bei 4 Aequiv. ergeben sich 11,4 %.

Das *Zink*salz, $NO_2 + 2 ZcCy + Fe_2Cy_3$, bildet einen lachsfarbigen Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig, mehr in heissem Wasser löslich ist; ob der Körper im lufttrocknen Zustande Wasser enthalte, ist nicht ausgemacht. Ebensowenig ist bekannt, wie der tief orangefarbene Körper zusammengesetzt sei, welcher bei Einwirkung von ChlorWasserstoff und Zink auf das NitrocyanidNatrium entsteht.

Das *Eisen*salz, $NO_2 + 2 FeCy + Fe_2Cy_3$, ist ebenfalls ein lachsfar-

biger Niederschlag, der auch in Wasser etwas löslich ist, leichter in verdünnter Salpetersäure; bei 38° getrocknet verliert derselbe bei 100° 20 bis 21 % Wasser, was sich etwa zu 8 Aequiv. berechnet; das lufttrockne Präparat könnte vielleicht 10 Aequiv. enthalten.

*Nickel*auflösung wird durch NitrocyanidNatrium schmutzig weiss, *Kobalt* fleischfarbig gefällt.

Zu diesen Verbindungen kommt noch die mit *Wasserstoff*, $NO_2 + 2HCy + Fe_2Cy_3$, welche erhalten wird, wenn man das Baryumsalz durch Schwefelsäure oder die Silberverbindung durch ChlorWasserstoff zerlegt; die wässrige Lösung lässt sich im Wasserbade fast ohne Zersetzung eintrocknen und man kann so dunkelrothe, leicht zerfliessliche, in Wasser, Weingeit und Aether leicht lösliche Krystalle bekommen. Dieselben enthalten vielleicht, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur blos über Schwefelsäure getrocknet sind, 3 Aequiv. Wasser; indessen zersetzen sie sich doch zu leicht, um darüber völlig bestimmt werden zu können.

Die Auflösungen dieser Verbindungen, soweit sie eben möglich sind, geben beim Kochen einen Niederschlag von Eisensesquioxyd oder ihm ähnlichen Körper, andre Mal einen Absatz von Berliner Blau. Die Analysen zeigen dann ein andres Verhältniss zwischen R und Fe, auch verändert sich der Kohlenstoffgehalt. Wahrscheinlich erleiden auch die unlöslichen Verbindungen beim Kochen mit Wasser eine Verändrung.

Mit überschüssigem Ammoniak entsteht schon in der Kälte Zersetzung, es entwickelt sich Stickstoffgas und es bleibt eine schwarze unkrystallisirbare Substanz zurück.

Ueberschüssiges ätzendes Kali oder Natron führt ebenfalls Zersetzung herbei; es soll auch hier Stickstoffgas entbunden werden, es fällt ein wie Eisensesquioxyd aussehender Körper nieder und in der Flüssigkeit findet man MonocyanEisen-Kalium oder -Natrium, nebst salpetrigsaurem Salz. Playfair giebt an, indem er sich auf einen Versuch beruft, dass fast der ganze Kohlenstoffgehalt und $^4/_5$ des Eisens in der Form von $2KaCy + FeCy$ wieder erhalten werde, und stellt folgendes Schema auf: $(2(Fe_5Cy_{12}, 3NO, 5K) + 9KaO = 8(2KCy + FeCy) + 3KaONO_3 + Fe_2O_3 + 3N$. Nach der hier angenommenen Formel für die Nitrocyanidsalze ist der betreffende Vorgang mit den angegebenen Producten nicht so bequem und einfach vorzustellen; denn man muss dann 9 Aequiv. $NO_2 + 2KaCy + Fe_2Cy_3$ $(= 9NO_2, 18K, 18Fe, 45Cy)$ mit $12KaO$ zu $15(2KaCy + FeCy)$ sich zersetzen lassen, es müsste $1^1/_2$ Aequ. Fe_2O_3 entstehen und $9^1/_2$ Aequ. NO_3, also nur $^1/_2$ Aequ. Stickstoffgas zum Vorschein kommen. Hieraus ergiebt sich, dass 1 Grm. des Natronsalzes nach Playfairs Vorstellung etwa 24 CC Stickstoffgas, dahingegen bei Annahme von Stickstoffbioxyd nur etwas mehr als 2 CC Stickstoffgas, also etwa nur $^1/_{12}$ soviel als Playfairs Vorstellung erforderte, liefern müsste; auch betrüge das Eisen im entstandenen Blutlaugensalze $^5/_6$ statt $^4/_5$ des ursprünglichen Salzes. Bei Wiederholung des Versuches fand sich jedoch nicht die geringste Entwicklung von Stickstoffgas und das Eisensesquioxyd ist nur auf Kosten der atmosphärischen Luft aus Eisenmonoxyd entstanden; hiernach ist also die Zersetzung ganz einfach durch die Formel vorzustellen: $3(NO_2 + 2KCy + Fe_2Cy_3)$ und $4KaO$ geben $5K_2FeCy_3$, FeO und $3NO_3$, letzteres natürlich mit freiem Kali

sich verbindend. — Bei Einwirkung des Aetzkalis in weingeistiger Auflösung ist ein Product eigenthümlicher Art erhalten worden, über dessen Natur jedoch die vorhandenen Untersuchungen noch kein Licht verbreiten. Playfair sagt indess davon: „es ist kaum zweifelhaft, dass die von überschüssigem NitroprussidKalium ganz freie Verbindung noch 1 Aequ. Kalium mehr enthält".

Quecksilberoxyd mit der Auflösung von NitrocyanidBaryum behandelt, führt Entstehung von Salpetersäure herbei, was sich mit der Annahme von Stickstoffmonoxyd nicht vereinigen lässt, und Quecksilbercyanid bewirkt Entwicklung von Stickstoffbioxyd aus der WasserstoffVerbindung, NO_2 $2\,HCy\ Fe_2Cy_3$.

Mit oxymangansaurem Kali wird aus NitrocyanidNatrium sehr leicht salpetersaures Kali gebildet; was man vielleicht, wenn irgend ein Zweifel an der Anwesenheit von Stickstoffbioxyd in den Nitrocyanidsalzen noch übrig sein sollte, als einen Beweis für das Bioxyd annehmen könnte, da Stickstoff-Monoxyd nicht auf oxymangansaures Kali einwirkt.

Die am meisten in die Augen fallende Verändrung erleiden die Nitrocyanidsalze der beiden Alkalimetalle durch die Monosulphide der nämlichen Elemente: die Auflösung wird schön purpurfarbig, und dann rasch zersetzt unter Abscheidung von einem wie Eisensesquioxyd aussehenden Körper. Playfair hat als Producte dieser Zersetzung ausserdem Monocyan Eisen-Kalium (oder -Natrium), SchwefelcyanKalium und salpetrigsaures Alkali angegeben; auch soll dabei etwas Ammoniak, CyanWasserstoff und Stickstoffgas entwickelt werden. Beim Kochen geht diese Verändrung rascher vor sich. Da neuerdings Roussin einige NitroEisensulphidsalze kennen gelehrt hat, diese in einem merkwürdigen Zusammenhange mit den Nitrocyanidsalzen stehen, und bei der Reaction der Sulphide von Wasserstoff und der Alkalimetalle auf die Nitrocyanidsalze entstehen sollen, so muss man weitere und gründlichere Untersuchungen über beiderlei Salze in der angedeuteten Beziehung abwarten. Ein hierher gehöriges Verhältniss ist schon von Playfair gesehen worden. Lässt man nämlich jene beiden Substanzen, NitrocyanidNatrium und SchwefelNatrium, in weingeistigen Auflösungen aufeinander wirken, so erhält man ölartige Tropfen, welche selbst im Vacuum nur unter Zersetzung sich völlig eintrocknen lassen, und nach den ausgeführten Analysen die Cyanverbindung + 1 Aequiv. Sulphid des Alkalimetalls zu sein scheinen. Denn

	Na	Fe	H	C	S
der Verf. fand:	21,37	16,84	0,78	16,95	5,51
	23,84		0,71	17,58	5,92
die Rchg. giebt	21,63	17,55	0,63	18,81	5,01

nach der Formel $NO_2 + 2\,NaCy + NaS + Fe_2Cy_3 + 2\,HO$; Roussin fand eine Verbindung $= NO_2 + 3\,NaS + Fe_2S_3$. Bestätigen sich diese Beobachtungen, so erschiene NO_2 zur Erfüllung der Formel $3\,NaCy + Fe_2Cy_3$ überflüssig (vergl. S. 114).

Die einfachen Cyansalze der Eisengruppe, wie sie in der Hauptsache hier behandelt worden sind, haben die Fähigkeit sich mit verschiedenen Körpern weiter zu verbinden, nämlich mit einfachen Verbrennungsproducten, mit Ammoniak und mit Salzen, namentlich mit andern Cyansalzen.

Von den ersten Verbindungen, solchen mit einfachen Verbrennungsproducten, ist die grösste Anzahl schon erwähnt worden, nämlich die mit Wasser und die mit den Verbrennungsproducten des in der Basis vorhandenen Elementes.

Die Hydratoide der einfachen Cyansalze hat man nicht von den Salzen selbst zu trennen vermocht, theils weil man diese Vereinigung gar zu sehr gewohnt ist, theils weil manche Salze ohne Wasser gar nicht hergestellt oder auch herstellbar sind. Die Specialitäten zusammenfassend kann man etwa Folgendes vorbringen.

Mit Bestimmtheit weiss man, dass mit Wasser nicht verbunden sich gezeigt haben: alle Verbindungen von R_2Cy_3 mit 3 KaCy, alle untersuchten Silbersalze: 2 AgCy + FeCy, 3 AgCy + Fe_2Cy_3 und 3 AgCy + Co_2Cy_3.

1 Aequ. HO hat man angegeben in 3 HCy + Co_2Cy_3 bei 100°, bei 3 H_3NHCy + Co_2Cy_3 und KaCy + NiCy.

2 Aequ. HO zweifelhaft bei 3 NaCy + Fe_2Cy_3.

3 Aequ. HO bei 2 H_3NHCy, 2 KaCy, 2 PbCy, 2 ZcCy + FeCy; NaCy, BaCy + NiCy; zweifelhaft bei 3 NaCy + Fe_2Cy_3.

4 Aequ. HO bei 3 NaCy und 3 PbCy + Co_2Cy_3.

6 Aequ. HO bei 2 BaCy + FeCy, 3 H_3NHCy + Fe_2Cy_3.

7 Aequ. HO bei 3 CuCy + Co_2Cy_3, (?) 2 CuCy + FeCy.

9 Aequ. HO bei 3 CuCy + Fe_2Cy_3, (?) 2 CuCy + FeCy.

12 Aequ. HO bei 2 NaCy, 2 CaCy, 2 MgO + FeCy, 3 CaCy + Fe_2Cy_3, 3 NiCy + Co_2Cy_3.

15 Aequ. HO bei 2 SrCy + FeCy.

22 Aequ. HO bei 3 BaCy + Co_2Cy_3.

Dieses Wasser geben vollständig ab: 2 PbCy + FeCy in gelinder Wärme, 3 NiCy + Co_2Cy_3 in der Wärme, KaCy, NaCy + NiCy bei 100°; fast vollständig, bis noch nicht zu $\frac{1}{8}$ Aequiv. 2 KaCy + FeCy noch unter 100°.

Theilweis geben das Wasser ab: 2 KaCy + FeCy von 3 Aequ. mehr als $2\frac{7}{8}$ Aequiv. (vielleicht das ganze), 2 ZcCy + FeCy von 3 Aequ. $1\frac{1}{2}$, 3 PbCy + Co_2Cy_3 von 4 Aequ. 3, 2 BaCy + FeCy von 6 Aequ. $5\frac{1}{2}$, 3 CuCy + Co_2Cy_3 von 7 Aequ. bei 240° 5 Aequ., 2 CaCy + FeCy von 12 Aequ. bei 40° $11\frac{1}{2}$, 2 SrCy + FeCy von 15 Aequ. bei 100° 14, 3 BaCy + Co_2Cy_3 von 22 Aequ. bei 100° 16 Aequ.

Das nun noch übrige Wasser geben die eben aufgeführten Salze nur unter eigener Zersetzung ab, und dasselbe wird von den beiden Salzen, 2 H_3NHCy und 2 KaCy + FeCy, beide mit 3 Aequ. HO angegeben; bei letzterem bleibt bei 100° wie schon angegeben, höchstens noch $\frac{1}{8}$ Aequiv. zurück.

Es braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden, wie viel auch auf dieser Seite der Cyansalze noch zu thun sei.

Auch die Verbindungen der einfachen Cyansalze mit den Verbrennungsproducten des in der Base vorhandenen Elements haben ihre Besprechung schon bei den resp. Cyansalzen gefunden, was um so besser geschehen konnte, als ihre Anzahl sich nur auf zwei beschränkt und ihre besondre Zusammenstellung also von geringem Interesse ist; es sind nämlich nur dergleichen Verbindungen bei bleihaltigen Salzen, und zwar nur von Sesquicyan-Kobalt und -Chrom bekannt, und von letzterem nur vermuthungsweise.

Weiter können hier die Beobachtungen von Berzelius angeführt werden, dass concentrirte Schwefelsäure — Vitriolöl — mit mehren Doppelcyaniden vom Eisen, wie man glaubt chemisch, sich vereinigt. S. 79 ist erwähnt, dass Cyanblau mit Vitriolöl eine weisse kleisterartige Verbindung erzeuge, die aber mit Wasser, auch mit der Feuchtigkeit der Luft sich zersetzt, was augenscheinlich durch das Wiedererscheinen der blauen Farbe sich ausweist. Etwas Aehnliches beobachtet man bei vielen gefärbten CyanEisenVerbindungen, so bei der rothen von Kupfer u. a. m. Auch vom gelben Blutlaugensalz nimmt Berzelius eine solche Verbindung mit Schwefelsäure an, und da das MonocyanEisenBaryum in Vitriolöl sich auflösen soll, so scheint man als Ursache dieser Auflöslichkeit wieder eine chemische Verbindung zu vermuthen. Ein Zersetzungsproduct einer Verbindung von MonocyanEisenQuecksilber mit Ammoniak durch Vitriolöl wird „schwefelsaures CyanEisenQuecksilber" genannt, und somit als eine chemische Verbindung bezeichnet. MonocyanEisenSilber giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe ölige Flüssigkeit über einem weissen Sediment; also tritt hier schon Zersetzung ein. Flüssigkeit mit Wasser verdünnt enthält viel Silber; der weisse Bodensatz ist grossen Theiles CyanSilber. MonocyanEisenKobalt färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, hellröthlichbraun; nach einiger Zeit ist eine bräunlich-schlammige Flüssigkeit entstanden, an deren Boden sich ein rother Körper, wohl schwefelsaures KobaltOxyd angesammelt hat. Da an keiner dieser Vereinigungen bestimmte Verhältnisse bis jetzt nachgewiesen worden sind, so ist es gewiss noch zu früh, sie als wirklich chemische Verbindungen anzuerkennen, ja beim Silber ist eine solche gewiss nicht zu erhalten. — Wie sich das Vitriolöl mit den übrigen Cyansalzen dieser Gruppe verhält, ist unbekannt.

Ein andres Beispiel einer Verbindung eines einfachen Verbrennungsproductes mit einem Cyansalze dieser Gruppe finden wir in den Krystallen, welche sich bilden, wenn man eine heissgesättigte Auflösung von MonocyanEisenKalium mit unzureichenden Mengen von Quecksilbermonoxyd oder Monochlorid, oder Monoxydsulphat vermengt, und die Flüssigkeit langsam abkühlen lässt: es schiessen mit Quecksilberchlorid blassgelbe rhombische Tafeln an, welche nach R. Kane nach der Formel $(2\,KaCy + FeCy) + 3\,HgCy + 4\,HO$ zusammengesetzt sind; beim Erhitzen derselben entweicht zuerst das Wasser und der Körper wird dabei weiss; bei höheren Temperaturen geht nächstdem das CyanQuecksilber in seinen Elementen fort, und später erscheinen die Zersetzungsproducte des gelben Blutlaugensalzes; mit der Auflösung der Verbindung erzeugt Eisenmonoxydlösung den gewöhnlichen Niederschlag von Seiten des CyanEisenKaliums, SchwefelWasserstoff fällt aber das Quecksilber als Sulphid, und in der Flüssigkeit findet sich CyanWasserstoff und gelbes Blutlaugensalz.

Verbindungen von Cyansalzen der Eisengruppe mit Ammoniak kennt man allerdings einige, aber noch sind nicht alle, die man hier vermuthen darf, entweder dargestellt oder analysirt.

Wie die Cyansalze, nicht blos dieser Gruppe, sondern auch andre, in trocknem Ammoniakgase sich verhalten, darüber hat man noch nicht viele Versuche angestellt. Bringt man aber Aetzammoniak zu verschiedenen Cyansalzen, so bemerkt man hier und da Auflösung derselben, bisweilen

offenbar auch Zersetzungen. Es ist von Reynoso behauptet worden, alle „Ferro- und Ferrid-CyanVerbindungen“ von Metallen, deren Oxyde in Aetzammoniak löslich sind, lösen sich ebenfalls in Ammoniak; diess ist wenigstens nicht richtig für die bezügl. Silberverbindungen, welche in Aetzammoniak völlig unlöslich sind. Aber ohne weitere Untersuchungen ist hierüber wenig Gründliches anzugeben. Durch genügende Analysen einiger hierher gehöriger Verbindungen hat sich Bunsen verdient gemacht.

Aus einer ammoniakalischen Auflösung eines Magnesiasalzes, welcher man, um sie mit überschüssigem Ammoniak versetzen zu können, eine hinreichende Menge von Salmiak zugefügt hat, schlägt Blutlaugensalz einen weissen, ÇyanEisenCalcium einen hellpfirsichblühtfarbenen Körper nieder; erster erscheint erst nach einiger Zeit, letzter wohl früher oder sogleich. Beide Niederschläge enthalten jedoch kein freies Ammoniak: denn der erste enthielt soviel Çyan, dass gerade mit dem gefundenen Kalium, Magnesium und Eisen Monocyanide, mit dem Ammoniak aber CyanWasserstoffAmmoniak gebildet angenommen werden muss; im letzten, durch Cyan EisenKalk erzeugten, Niederschlage findet zwar nahe ein ähnliches Verhältniss Statt; die röthliche Farbe zeigt aber ziemlich bestimmt eine Zersetzung des CyanEisenCalciums an. Die Analysen nebst ihren Berechnungen folgen hier:

	Versuch	Zugehör. Cy.		Versuch	Zugehör. Cy.
HN	9,43	14,42		10,84	16,58
Ka	4,81	3,16	Ca	2,25	2,93
Mg	9,91	21,47		8,47	18,35
Fe	17,44	16,19		17,30	16,06
Cy	55,27	55,24		54,03	53,92
HO	3,14			7,11	

Im ersten Niederschlage ist das Verhältniss des an Eisen gebundenen Cyans zu dem übrigen wie 16,19 : 39,05, im letzteren wie 16,06 : 37,88 oder wie 16,19 : 38,12. Wenn beide Verhältnisse von dem hier normalen 1 : 2 sehr bedeutend abweichen. so ist doch beachtenswerth, dass beide untereinander sehr nahe übereinkommen.

Wird ChlorKobalt mit überschüssigem Monocyan EisenKalium gefällt und der Niederschlag sogleich mit Aetzammoniak übergossen, so entsteht eine schmutzigrothe, etwas trübe Flüssigkeit, welche mit der Zeit einen gelben Niederschlag, von der Farbe des Zinnbisulphids, liefert. Versetzt man aber eine Auflösung von ChlorKobalt mit überschüssigem Aetzammoniak und fügt der noch hellgefärbten Flüssigkeit MonocyanEisenKalium hinzu, so entsteht nicht augenblicklich ein Niederschlag, wohl aber nach etwa ½ Minute: derselbe ist pulverig und gelblichweiss gefärbt; die Flüssigkeit hat eine lebhaft rothe Farbe, etwa wie eine etwas dünne Auflösung von essigsaurem Eisensesquioxyd. Die Farbe der Niederschläge ist etwas verschieden, je nachdem das ChlorKobalt oder das CyanEisenKalium vorherrscht, und je nachdem bei vorherrschendem ChlorKobalt das Ammoniak kurze oder längere Zeit damit in Berührung bleibt.

Eine Auflösung von ChlorKobalt mit überschüssigem Ammoniak giebt mit SesquicyanEisenKalium keinen Niederschlag, wohl aber eine dunkelröthlichbraune Färbung; nach 12 Stunden war ein geringer Absatz erfolgt.

Wird *Nickel*chlorid mit überschüssigem gelbem Blutlaugensalz versetzt und dann mit Aetzammoniak, so entsteht eine blassgelbe Flüssigkeit mit geringem Opalisiren. In einer ammoniakalischen Auflösung von Nickelchlorid erzeugt wenig CyanEisenKalium augenblicklich keinen Niederschlag, eine grössere Menge einen gelben Niederschlag mit geringem Stich ins Grüne. Nach Reynoso setzt sich aus einer Auflösung von frischgefälltem MonocyanEisenNickel in überschüssigem Ammoniak ein violetter krystallinischer Körper ab, welcher in einem Strome von trocknem Ammoniakgase getrocknet nach der Formel $2\,NiCy + FeCy + 5\,H_3N + 4\,HO$ zusammengesetzt ist, erst bei 100 bis 150° Wasser und Ammoniak abgiebt, auch beim Kochen mit Wasser sich in derselben Weise verhält. Säuren entziehen das Ammoniak. Die nämliche Verbindung bildet sich beim Fällen einer Auflösung eines Nickelsalzes in viel Ammoniak durch gelbes Blutlaugensalz. Fällt man aber damit eine Auflösung von salpetersaurem NickeloxydAmmoniak, so ist der grünlichweisse Niederschlag nach der Formel $2\,NiCy + FeCy + 2\,H_3N, HO$ zusammengesetzt.

In einer Auflösung von salpetersaurem NickeloxydAmmoniak erzeugt SesquicyanEisenKalium einen schöngelben Niederschlag, $= 3\,NiCy + Fe_2C_3 + 2\,H_3N, HO$, der in Ammoniak sich auflöst.

Eine ammoniakalische Auflösung eines Zinksalzes giebt mit gelbem Blutlaugensalze einen weissen krystallinischen Niederschlag; das zugesetzte Ammoniak muss das richtige Maass haben, denn bei zuviel Ammoniak erfolgt kein Niederschlag und bei zu wenig fällt reines CyanEisenZink neben dem ammoniakhaltigen nieder. Das richtige Präparat scheint $1\frac{1}{2}\,H_3N + 2\,ZcCy + FeCy + HO$ zu sein, denn

der Versuch gab	Zc 32,27 %	Fe 13,15 %	H_3N 11,50 %,
nach obiger Formel	32,01 -	13,56 -	12,35 - .

Der Körper ist getrocknet weiss, leicht zerreiblich und zersetzt sich nicht bei 100°, bei stärkerem Erhitzen erhält man aber Wasser und CyanWasserstoffAmmoniak. — Lufttrocknes CyanEisenZink absorbirt Ammoniakgas.

Die Niederschläge, welche Mono- und SesquicyanEisenKalium in einer **Kadmium**auflösung hervorbringen, sind in Aetzammoniak leicht auflöslich.

Der Niederschlag, welchen MonocyanEisenKalium in der Auflösung eines Kupfermonoxydsalzes erzeugt, absorbirt im lufttrocknen Zustande, wo es eine bisjetzt noch nicht genau bestimmte Menge von Wasser enthält (man nimmt 7 oder 9 Aequiv. an), unter starker Entwicklung von Wärme und unter Abgabe von Wasser 39,1 % Ammoniakgas. Wie man aus dieser Bestimmung die Formel $2\,CuCy + FeCy + 4\,H_3N + HO$ ableiten kann, ist nicht einzusehen. Die Verbindung ist grün, wird aber, indem Ammoniak an der Luft verfliegt, nach und nach gelb.

Uebergiesst man hingegen den braunrothen Niederschlag von MonocyanEisenKupfer, $2\,CuCy + FeCy$, noch in feuchtem Zustande mit Aetzammoniak, so färbt er sich augenblicklich bronzeartig und von gleicher Farbe ist der Niederschlag, wenn man das Blutlaugensalz zu einer mit der kleinsten Menge von Aetzammoniak bewirkten Auflösung von Kupfermonoxydsulphat oder Nitrat oder Kupfermonochlorid hinzufügt. Der Niederschlag lässt sich anscheinend ohne Zersetzung trocknen, hält bei 100° noch 1 Aequ. Wasser zurück, giebt aber erst bei 130° Ammoniak aus, in höheren Tem-

peraturen CyanWasserstoffAmmoniak; an der Luft erhitzt entsteht Cyanblau. Kali entwickelt schon bei gelinder Temperatur alles Ammoniak, es bildet sich unter Ausscheidung von Kupferoxyd MonocyanEisenKalium. Verdünnte Säuren entziehn alles Ammoniak und scheiden die Kupfercyansalze mit der gewöhnlichen Farbe ab; concentrirte Säuren entwickeln leicht CyanWasserstoff. Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch die Formel $2 H_3N + 2 CuCy + FeCy + HO$ vorgestellt.

Die *SesquicyanEisen*salze von beiden Kupfercyaniden lösen sich in Aetzammoniak auf.

In einer Flüssigkeit, welche man durch Versetzen einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilbermonoxyd mit überschüssigem Ammoniak erhält, erzeugt gelbes Blutlaugensalz in der Kälte bei 0° bei richtiger Concentration oder Verdünnung erst blassrothgelbe Trübung und dann weingelbe, durchsichtige glänzende Krystalle, nach der Formel $H_3N + HO + 2 HgCy + FeCy$ zusammengesetzt. Dieselben verlieren schon in der Kälte etwas Ammoniak und zeigen durch eine bläuliche Färbung, die beim Aufbewahren sich einstellt, eintretende Zersetzung an; beim Erhitzen wird CyanWasserstoffAmmoniak und Quecksilber entwickelt, bei vollem Zutritt der Luft geht Verbrennung unter Funkensprühen vor sich, es bleibt Eisensesquioxyd zurück. Wasser zersetzt die Krystalle (dieselben sind daher auch bei ihrer Darstellung nur mit Ammoniak abzuspülen!), sie röthen sich von entstandenem Eisensesquioxyd und in der Flüssigkeit wird nur CyanQuecksilber nebst Ammoniak angegeben; etwas Quecksilber, der Angabe nach CyanQuecksilber, wird vom Eisensesquioxyd hartnäckig zurückgehalten. Diese spärlichen Angaben geben kein Licht zur Erklärung der Zersetzung, es ist nicht ersichtlich, wo das mit dem Eisen verbundene Cyan hinkommt, ob es zersetzt oder als CyanWasserstoff mit Ammoniak sich vereinigt; das ganz gegen sonstige Erfahrungen entstandene Eisenmonoxyd könnte dann nur auf Kosten der atmosphärischen Luft sich in Sesquioxyd umwandeln. Verdünnte Säuren erzeugen mit dem Körper Cyanblau. Concentrirte Schwefelsäure giebt beim Erwärmen ein gelbes Salz, was für „schwefelsaures MonocyanEisenQuecksilber" ausgegeben wird, aber nicht analysirt zu sein scheint.

Eine ammoniakalische Auflösung von salpetersaurem Silber wird sowohl durch gelbes als rothes Blutlaugensalz niedergeschlagen: durch jenes mit weisser, durch dieses mit brauner Farbe. Beide Producte zersetzen sich sehr bald und sind daher nicht leicht, vielleicht gar nicht in ihrem reinen Zustande zu erhalten. Auch die Zersetzungsproducte sind zur Zeit mit Deutlichkeit nicht zu erkennen gewesen, da ihre Eigenschaft in der Flüssigkeit sich suspendirt zu erhalten und entweder durch die Filter mit hindurchzugehen oder die Filter zu verstopfen, ihre Untersuchung verhindert hat. — Der lufttrockne Niederschlag, den gelbes Blutlaugensalz in Silbersolution hervorbringt, absorbirt Ammoniakgas.

Von *CyanNickel*salzen sind die von *Silber* und *Kupfer* in Aetzammoniak auflöslich.

Die *Ammoniak*verbindungen der *SesquicyanKobalt*salze von *Silber*, *Kupfer*, *Nickel* sind oben Seite 111 f. schon aufgeführt.

Die letzte Abtheilung von Verbindungen der Cyansalze dieser Gruppe bilden solche, welche für **Doppelsalze** gelten können; dieselben lassen sich

aber nach jetzt üblicher Weise auch als einfache Salze betrachten, in denen die Basis aus wenigstens zwei verschiedenen Cyaniden besteht, und würden sich nach dieser Ansicht den Phosphaten analog verhalten. So kennt man z. B. eine Verbindung, welche aus gleichen Aequivalenten CyanKalium, CyanBaryum und MonocyanEisen gebildet wird; man kann demnach annehmen entweder $(2\,KaCy + FeCy) + (2\,BaCy + FeCy)$ oder $\left.\begin{matrix}KaCy\\BaCy\end{matrix}\right\} + FeCy$. Man ist nicht im Stande, weder die eine, noch die andre Ansicht durch irgend einen haltbaren bestimmten Grund zu unterstützen; der ersten steht die Autorität Berzelius' zur Seite.

Die Anzahl dieser Verbindungen mit Eisenmonocyanid ist nicht gross und man rechnet gewisse Dinge hierher, die man als wahre chemische Verbindungen noch nicht hat erweisen können, weil es nicht möglich war, sie vollkommen oder auch nur annäherungsweise rein darzustellen.

MonocyanEisenBaryumKalium $(2\,KaCy + FeCy) + (2\,BaCy + FeCy)$ oder $\left.\begin{matrix}KaCy\\BaCy\end{matrix}\right\} + FeCy$, verbunden mit 6 oder 3 Aequiv. Wasser, krystallisirt aus der Mengung von Auflösungen von gelbem Blutlaugensalz und ChlorBaryum (unter den gewöhnlichen Verhältnissen) in hellgelben Rhomboëdern, die an der Luft 6 % oder etwas mehr als die Hälfte des Wassers verlieren, beim Glühen in Fluss kommen und Eisensesquioxyd nebst kohlensaurem Kali und Baryt liefern. Die Krystalle lösen sich in 36 bis 38 Th. kalten und etwa in 10 Th. kochenden Wassers auf.

*Strontium*chlorid in concentrirter Auflösung giebt mit überschüssigem gelbem Blutlaugensalz sogleich einen weissen Niederschlag; auch wenn die heissen Auflösungen vereinigt worden sind, entstehen in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Krystalle.

MonocyanEisenCalciumKalium $(2\,KaCy + FeCy) + (2\,CaCy + FeCy)$ oder $\left.\begin{matrix}KaCy\\CaCy\end{matrix}\right\} + FeCy$, wie die BaryumVerbindung darzustellen, weisses Krystallpulver oder gelbweisser, den Gefässen starkanhängender Niederschlag, nach E. Marchand bei 70° noch 6 oder 3 Aequiv. Wasser (nach den verschiedenen Formeln) enthaltend, nach Mosander wasserfrei. Bei der Verbrennung soll diese Verbindung einen Rückstand von Eisensesquioxyd und den Cyanaten von Kalium Kalk liefern. In der Kälte sind 800 Th. Wasser zur Auflösung nothwendig, in der Siedhitze nur 145 Th.; demohngeachtet setzt letztere Auflösung beim Abkühlen nichts ab und wird nun (vor dem Kochen nicht!) durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Durch Waschen mit Wasser soll unter Ausscheidung von Eisensesquioxyd sich SesquicyanEisenSalz bilden.

MonocyanEisenMagnesiumKalium $(2\,KaCy + FeCy) + (2\,MgCy + FeCy$ oder $\left.\begin{matrix}KaCy\\MgCy\end{matrix}\right\} + FeCy$, wie die BaryumVerbindung darzustellen, bildet einen weissen körnigen Niederschlag, nach dem Trocknen wasserfreies, lockeres Pulver, was beim Waschen wie die KalkVerbindung sich zersetzt, in $15\frac{3}{4}$ Th. Wasser bei 15° sich auflöst, aber erst in 234 kochenden Wassers. Die Auflösung erleidet bald eine Veränderung.

Die S. 123 schon erwähnten Niederschläge, welche CyanEisenKalium

oder -Calcium in einer überschüssiges Ammoniak haltenden Magnesiaauflösung hervorbringt, zeigen nicht die normalen Verhältnisse des gemeinen Blutlaugensalzes, RCy : FeCy = 2 : 1, sondern fast $2\frac{1}{2}$: 1.

Nach den Angaben Fr. Reindel's erhält man bei Reduction von rothem Blutlaugensalz durch Krümelzucker in Beisein von Ammoniak oder Aetznatron gut krystallisirende Körper nach der Formel

$$3\,KaCy + \left.\begin{matrix} H_3NHCy \\ \text{oder} \\ NaCy \end{matrix}\right\} + 2\,FeCy$$

zusammengesetzt. Die AmmoniakVerbindung krystallisirt wie das gelbe Blutlaugensalz mit 6 HO, in hellgelben quadratischen Tafeln, die sich schon bei 80° zu zersetzen anfangen; in höheren Temperaturen entwickelt sich CyanWasserstoff und CyanWasserstoff Ammoniak. In Wasser sind die Krystalle leicht auflöslich. — Die Natron-Verbindung bildet glasglänzende, luftbeständige, wenig geschobene, fast quadratische Tafeln mit 7 HO auf 2 FeCy, welche bei 200° das Wasser abgeben und sich in Wasser leicht auflösen. — Man kann diese Körper auch nach den Formeln zusammengesetzt annehmen: $3\,(2\,KaCy + FeCy + 3\,Aq) + (2\,H_3NHCy + FeCy + 3\,Aq)$ und $3\,(2\,KaCy + FeCy + 3\,Aq) + (2\,NaCy + FeCy + 5\,Aq)$.

Versetzt man die Auflösungen der Salze der Monoxyde von *Blei, Kadmium, Kupfer, Zink, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt,* mit einem nicht zu geringen Ueberschuss von MonocyanEisenKalium, so erhält man zwar die Seite 104 angegebenen Fällungen, aber dieselben scheiden sich kaum von der Flüssigkeit ab und wo die Scheidung vielleicht das erste Mal auch in ein paar Tagen geschieht, so erfolgt sie nicht mehr, wenn man die erste klare Flüssigkeit entfernt und neues heisses Wasser oder auch kaltes, auf den Bodensatz giesst und denselben damit gut zusammenrührt. Bringt man diese Niederschläge auf ein Filter, so kann es wohl möglich sein, dass anfangs die Flüssigkeit mit sehr geringer Trübung hindurchläuft; sowie man aber frisches Wasser aufgiesst, um den Niederschlag auszuführen, so geht die Flüssigkeit bald schlammig hindurch oder bleibt auf dem Filter oft mehre Tage lang stehen. Dergleichen trübe Flüssigkeiten halten sich Jahre lang in diesem Zustande und die nach solchen Zeiträumen erfolgten Absätze zeigen das nämliche Verhalten mit neuem Wasser. Da bei diesem Verhalten das Aussüssen der genannten Niederschläge an die Unmöglichkeit grenzt, dasselbe auch durch Verändrung der Flüssigkeit, etwa durch Zusatz von Säuren, Salzen, Salmiak, Kochsalz und dergleichen oder von Weingeist, Dingen, die hier zudem noch oft zersetzend wirken, nicht ermöglicht wird, so ist gar nicht abzusehen, was Analysen dieser Niederschläge nützen möchten, da individuelles Ermessen über die Rolle gewisser Gemeng- oder Bestandtheile einen gar zu grossen Spielraum würde haben müssen.

Man hat in diesen Niederschlägen ähnliche Verbindungen wie die vier oben angeführten Verbindungen angenommen: diese Annahmen sind noch nicht von einer grossen Anzahl zuverlässiger Analysen unterstützt. In neuern Zeiten sind einige solche Niederschläge, deren Darstellung im Allgemeinen mit überschüssiger Metallauflösung geschah, analysirt worden. Eine Analyse des ZinkNiederschlags mit gelbem Blutlaugensalze bei überschüssigem Zinksalze findet sich S. 105 angeführt: hiernach hat man die

Formel aufgeführt: KaCy + 3 ZcCy + 2 FeCy + 6 HO = (2 KaCy + FeCy + 3 HO) + 3 (2 ZcCy + FeCy + 3 HO). Man hat aber auch gefunden: KaCy + 2 ZcCy + 1½ FeCy + 4 HO = (2 KaCy + FeCy) + 2 (2 ZcCy + FeCy) + 8 HO. — Der weisse Niederschlag, den gelbes Blutlaugensalz in Eisenmonoxydsalze hervorbringt, soll die rohe Formel haben KFe_2Cy_3, eine Formel, welche bis vor einiger Zeit auch das Experiment nicht begründet war; neuerlich hat Aschoff Versuche und Beobachtungen mitgetheilt, welche diese Formel allerdings zu bestätigen scheinen.

Eine krystallisirende Verbindung dieser Art hat Schulz aufgefunden, als er den Niederschlag, welcher MonocyanEisenKalium in einer Kupfervitriollösung hervorbringt, mit CyanKaliumLösung erwärmte: aus der hellgelben Lösung, welche unter Entwicklung von Cyan entsteht, setzt sich erst ein tiefrother Niederschlag ab und später bilden sich dunkelrothbraune kleine Krystalle, die unter dem Mikroskope als quadratische Prismen sich erkennen lassen. Auch kann man zur Kupfervitriollösung gleich ein Gemeng von CyanKalium und MonocyanEisenKalium in Auflösung hinzusetzen. Die Krystalle bestehen aus (2 KaCy + FeCy) + ($2 Cu_2Cy$ + FeCy) + 3 HO; der früher entstehende tiefrothe Niederschlag ist dagegen nach der Formel (2 KaCy + FeCy) + (2 CuCy + FeCy) + 2 HO zusammengesetzt. Die Krystalle werden bei 100° unter Wasserverlust schwarz; Säuren bilden einen weissen Niederschlag, welcher als $2 Cu_2Cy$ + FeCy angenommen wird, und an der Luft schnell sich bräunt, indem er in 2 CuCy + FeCy übergehen soll; kochendes Wasser zieht Blutlaugensalz aus; kaltes Wasser soll ohne Wirkung sein, ebenso Weingeist und Aether. CyanKaliumLösung bringt die Krystalle zum Verschwinden. — Mit CyanNatrium stellte Schulz die beiden entsprechenden Doppelsalze dar: (2 NaCy + FeCy) + ($2 Cu_2Cy$ + FeCy) und (2 NaCy + FeCy) + (2 CuCy + FeCy); ob sie wasserfrei waren oder s. g. KrystallWasser enthielten, ist nicht angegeben. — Mit CyanWasserstoffAmmoniak hat Schulz nur das Doppelsalz mit dem Kupfermonocyanid als einen scharlachrothen krystallinischen Körper erhalten; derselbe ward beim Trocknen dunkler. — Eine mit den obigen nicht zu verwechselnde Verbindung, in welcher CyanKalium, Eisenmonocyanid und Kupfersemicyanid (im Verhältniss 3 : 2 : 2) vorkommen, ist schon S. 100 erwähnt worden, und soll nochmals weiter unten besprochen werden.

Wie ein tiefschwarzer sehr voluminöser Niederschlag, welchen Schulz erhielt, als er MonocyanEisenKalium zu einer verdünnten Auflösung von 1 Aequiv. Eisenvitriol und 3 Aequiv. Kupfervitriol fügte, so dass die Flüssigkeit noch bläulich erschien, zusammengesetzt gewesen sein mag, lässt sich aus der angestellten Untersuchung nicht entnehmen: Schulz nimmt ohne alle Wahrscheinlichkeit an, der Körper sei wie gewöhnliches Cyanblau zusammengesetzt, wie 3 FeCy + $2 Fe_2Cy_3$ so 3 FeCy + 2 (Cu_2Cy, CuCy). Der Körper war schwer auszuwaschen, nach dem Trocknen tiefschwarz, ohne alle Krystallisation, in verdünnten Säuren, auch bei Behandlung mit Oxalsäure unveränderlich, durch Aetzkali zersetzbar: es soll sich aus der Flüssigkeit, in welcher Blutlaugensalz sich befand, Kupfersemi- und Mon-Oxyd abgeschieden haben.

Vom Eisensesquicyanid mögen wohl ähnliche Verbindungen bestehen;

beobachtet und genauer analysirt hat man blos zwei: $(3\,KaCy + Fe_2Cy_3) + (3\,NaCy + Fe_2Cy_3)$ und $(3\,KaCy + Fe_2Cy_3) + 2\,(3\,BaCy + Fe_2Cy_3)$.

Das erste sah Laurent in granatrothen cubischen Krystallen anschiessen, als er die Auflösung eines Gemenges der beiden Salze (von Kalium und Natrium) der freiwilligen Verdunstung überliess; die Krystalle waren wasserfrei und decrepitirten beim Erhitzen. Unter unbekannten Umständen kam das nämliche Doppelsalz auch mit Wasser, und zwar mit 6 Aequiv., verbunden in schwarzbraunen, sechsseitigen Prismen von etwa 120° zum Vorschein.

Das andre Doppelsalz ist entstanden, als das *Mono*cyanEisenDoppelsalz der beiden Basen mit Chlor behandelt ward; es schied sich, ausser dem einfachen Kaliumsalze, $3\,KaCy + Fe_2Cy_3$, mit 6 Aequiv. Wasser verbunden in kurzen sechsseitigen Säulen aus; dieselben waren rothschwarz, an den Kanten mit dunkelrother Farbe durchsichtig und lieferten braungelbes Pulver, waren luftbeständig, backten beim Erhitzen blos zusammen, schmolzen aber nicht und gaben dabei neben Wasser auch CyanWasserstoff aus. In Wasser ist das Salz leicht auflöslich, in Weingeist aber nicht und wird dadurch aus wässriger Auflösung niedergeschlagen.

Als eines merkwürdigen Zwillingssalzes sei hier nochmals erwähnt der S. 100 schon angeführten Verbindung, welche durch Kochen von Kupfersemicyanid mit überschüssiger Lösung im gelben Blutlaugensalz erhalten wird und welche nach Bolley aus $3\,KaCy$, $2\,Cu_2Cy$, $2\,FeCy$, $8\,HO$ besteht; als theoretische Formel wird dafür $2\,(KaCy + Cu_2Cy) + (KaCy + 2\,FeCy) + 8\,HO$ gesetzt. Bolley hatte die Substanz aus einer Verkupferungsflüssigkeit erhalten; die nämliche Beobachtung hat neuerlich William T. Wonfor von Neuem gemacht, und bei der ausführlichen Analyse dasselbe Resultat erhalten, wie Bolley; bei gewöhnlicher Temperatur enthielt das Salz $1/4$ mehr Wasser, also im Ganzen 10 Aequiv. Dasselbe Salz erhielt Moldenhauer auch beim Kochen einer Auflösung von gelbem Blutlaugensalz mit Kupfersemicyanid.

Cyanide des Platins und seiner natürlichen Begleiter.

Clauss hat in seinen „Beiträgen zur Chemie der Platinmetalle (1854)" zuerst darauf aufmerksam machen können, dass die Platinmetalle in drei Paaren sich gruppiren; besonders hat sich diess an den Cyaniden oder vielmehr an den Cyanosalzen erwiesen, welche eben Clauss zuerst von allen Platinmetallen darzustellen so glücklich war. Es ergab sich folgende Zusammenstellung: Iridium und Rhodium, Osmium und Ruthenium, Platin und Palladium. Den dargestellten Cyanosalzen kommen nach dieser Reihenfolge die allgemeinen Formeln zu:

$3\,RCy + Ir_2Cy_3$ $\quad$ $2\,RCy + OsCy$ $\quad$ $RCy + PtCy + PtCy_2$

Es ist merkwürdig, dass die ersten Glieder der drei Paare von Elementen doppelt so grosses spec. Gewicht und Aequivalent besitzen als die andern Glieder.

CyanIrid.

Da das einzige CyanIrid, was man kennt, in seiner Verbindung mit Kalium gleiches Verhältniss zeigt, wie, nach den verschiedenen Erfahrungen, das eine oder das andere Eisencyanid, so mag dasselbe zunächst aufgeführt werden. Es zeigt sich auch hier eine Aehnlichkeit zwischen Eisen und Irid, wie in den übrigen Verbrennungsverhältnissen.

Vom Irid hat man bis vor einiger Zeit allein das *Monocyanid* angenommen, nach Clauss ist dieses noch unbekannt, dagegen besteht das *Sesquicyanid*. Man hat weder das eine noch das andere deutlich für sich isolirt dargestellt. Martius (Ann. d. Ch. u. Pha. CXVII. 369) giebt jedoch an, dass ein grüner Körper, welcher aus einer mit Salzsäure versetzten wässrigen Lösung von SesquicyanIridiumWasserstoff bei längerem Stehen sich absetzt, Iridiumsesquicyanid sei. Hauptsächlich war es die Verbindung mit CyanKalium, welche man genauer untersuchte; ausserdem werden nur noch Verbindungen mit den Cyaniden von Wasserstoff und Quecksilber angeführt; Clauss giebt noch Verbindungen mit Blei, Quecksilber, Kupfer, Zink und Eisen an.

Von dem *CyanIridWasserstoff*, der Iridblausäure, welche man durch Behandlung des Quecksilbersalzes mit SchwefelWasserstoff dargestellt hat, fand man nur angegeben, sie verhielte sich der Platinblausäure ähnlich. Diess ist eine frühere Angabe. Martius stellt die Verbindung durch Fällung des SesquicyanIridiumBaryums mit Schwefelsäure, Ausziehn der Masse mit Aether und Abdampfen der Lösung dar: die Verbindung erschien in schönen kleinen Krystallkrusten; sie ist wasserfrei, bleibt bis 300° weiss und geht in höhern Temperaturen unter Entwicklung von CyanWasserstoff vom Gelben ins Dunkelgrüne über; immer war die Zersetzung unvollständig und sie ward daher nach der Methode von Clauss durch Glühen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul analysirt: man erhielt 54,1 % Iridium als Rückstand, wodurch man zur Formel $3\,HCy + Ir_2Cy_3$ berechtigt ist, wornach sich 55,46 % Irid ergiebt. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, noch leichter in Weingeist, schwerer in Aether. Auf Lakmus reagirt sie nach Art der Säuren und treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Sie besitzt einen widerlich metallischen Geschmack.

Das Kaliumsalz, *CyanIridKalium*, zuerst dargestellt von Wöhler und Booth, ward durch gelindes Glühen von gelbem Blutlaugensalz mit Irid erhalten; die zusammengesinterte Masse liefert mit Wasser ausgelaugt einen Rückstand, welcher aus Kohle, Eisen und Irid besteht; aus der Flüssigkeit schiesst beim Abdampfen zuerst noch unverändertes Blutlaugensalz, später das Iridiumsalz an.

Die Krystalle verknistern beim Erhitzen stark, werden noch vor dem Schmelzen schwarz; aber es scheint erst im Schmelzen das meiste Irid sich auszuscheiden, wobei die Schmelzgefässe oft mit einem Metallspiegel sich überziehen; vollständige Ausscheidung des Metalls gelingt beim Glühen an der Luft nach Rammelsberg nicht, selbst nicht beim Glühen im Chlorgas oder wenn man das Salz mit Salpetersalzsäure abdampft. Ebensowenig gelingt die vollständige Zersetzung, wenn über das Salz selbst längere Zeit ChlorWasserstoff geleitet wird; hierbei erhitzt sich die Masse von selbst und

färbt sich graugrün; nachdem ChlorWasserstoff keine weitere Einwirkung gezeigt hat, ist Wasserstoffgas über den Rückstand geleitet worden, wobei sich Ammoniak, Wasser und CyanWasserstoff entwickelt haben; der Rückstand enthielt trotz dieser doppelten Behandlung noch unzersetztes Salz. Die wässrige Lösung wird durch ChlorWasserstoff nicht verändert.

Das Salz schiesst in klaren, farblosen vierseitigen Säulen an, die gewöhnlich dem Gyps ähnliche Zwillingskrystalle sind, an ihren Endflächen mit einspringenden Winkeln. Es ist wasserfrei, in Wasser leicht, in Weingeist nicht löslich. Die Analyse Rammelsberg's hat kein der angegebenen Formel ganz entsprechendes Ergebniss gehabt; denn jene gab 32,9 Ka und 35,6 Ir, diese, 2 KaCy + IrCy, verlangt 30,4 Ka und 39,2 Ir. Der aufgestellten Formel nach war dieses Iridsalz das erste, welches mit dem gelben Blutlaugensalze nach früheren Behauptungen übereinstimmte; Wasser ist jedoch im Iridsalze nicht enthalten.

Die wässrige Auflösung des Salzes erzeugt mit salpetersaurem Quecksilbersemioxyd einen gelblichweissen Niederschlag, woraus mit verdünnter warmer Salpetersäure basisch salpetersaures Quecksilberoxyd zu entfernen ist. Der so gereinigte Niederschlag liefert beim Glühen unter Abschluss freier Luft ein graues, beim Glühen an freier Luft sich schwärzendes Pulver; man vermuthet, dass der graue Körper CyanIrid sei und der ursprüngliche gelblichweisse Niederschlag könnte für eine Verbindung von CyanQuecksilber mit Cyan Irid gelten.

Andre Erfahrungen über die Verhältnisse des Cyans zum Iridium hat Clauss gemacht und mitgetheilt. Nach ihm giebt die Methode Irid mit CyanKalium zu erhitzen, nur geringe Ausbeute und er empfiehlt folgendes Verfahren. Ein Theil des SesquichlorIridWasserstoffAmmoniaks wird mit anderthalb Theilen CyanKalium in Pulverform gehörig gemischt und in einem Porcellantiegel über einer doppelzugigen Lampe zusammengeschmolzen; 10 bis 15 Minuten reichen hin. Die Masse löst man in 2$^1/_2$ Th. siedenden Wassers, filtrirt und lässt beim Erkalten krystallisiren, wo ChlorKalium, CyanKalium und Kali (kohlensaures oder ätzendes) in der Lauge bleiben. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser abgespült. Durch Umkrystallisiren erhält man das Salz nie so schön und gross, als aus dieser ersten Lauge. Martius hat das Salz durch Zersetzung des Baryum- oder des KupferSalzes darzustellen empfohlen.

Das erhaltene Salz ist *SesquicyanIridKalium*, 3 KaCy + Ir_2Cy_3. Es krystallisirt in vierseitigen Prismen des triklinoëdrischen Systems, welche durchsichtig, farblos (ins Gelbliche scheinend nach Martius) und luftbeständig sind; es hat einen bitterlichsalzigen Geschmack, löst sich leicht in Wasser, schwer (nicht nach Martius) in starkem Weingeist, verknistert beim Erhitzen (schwärzt sich in höheren Temperaturen und schmilzt unter theilweiser Zersetzung nach Martius) und wird nur sehr schwer von Chlor und Salpetersäure angegriffen. Mit Schwefelsäure erhitzt giebt das Salz CyanWasserstoff aus und es scheidet sich ein graubräunlicher flockiger Niederschlag aus, der für eine Verbindung von Iridiumsesquicyanid mit wenig CyanKalium ausgegeben wird. Die Analyse des Salzes ward so ausgeführt, dass man dasselbe mit der vierfachen Menge von salpetersaurem QuecksilberSemioxyd genau verrieben und das Gemeng in sehr kleinen Por-

tionen in einem bedeckten Platintiegel eintrug; unter schwacher Verpuffung verbrennt das Cyan vollständig und aus dem Rückstande konnte nach Verflüchtigung des Quecksilbers das Kali ausgezogen und das Iridium gewogen werden. So fand Clauss

Ka	24,80	25,00	24,90 %
Ir	42,00	41,80	41,60 -

Die Rechnung aber nach obiger Formel, Ir = 98 gesetzt, für K 25,04, für Ir 41,74 %. Die Angaben von Clauss werden durch die neuesten Untersuchungen von Martius vollkommen bestätigt: es ergab sich hiernach 41,49 % Iridium.

SesquicyanIridBaryum ward von Martius durch Behandlung von platinhaltigem IridcyanKupfer mit BarytWasser bereitet; nachdem der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt war, setzte die Lösung zuerst Krystalle von MonocyanPlatinBaryum ab, später grosse Krystalle des genannten IridSalzes.

Das SesquicyanIridBaryum krystallisirt mit 18HO in grossen, oft 3 bis 4 Linien langen, harten und wasserhellen Krystallen des trimetrischen (rhombischen oder klinoëdrischen) Systems, welche unter Abgabe von 12 Aequiv. Wasser schnell zu einem weissen Pulver verwittern; bei 160° geht alles Wasser fort, was 22,14 % beträgt; stärker erhitzt verglimmt dasselbe zu einem schwärzlichen Pulver, was aber immer noch unzersetztes Salz enthält. Weder Säuren noch Chlor zersetzen die Verbindung vollständig; selbst ziemlich concentrirte Salpetersäure bewirkt nicht merklich eine Verändrung. Mittels salpetersaurem Quecksilbers analysirt lieferte das Salz 28,11 % Baryum und 27,32° Irid. Nach obiger Formel berechnen sich 28,50 % Ba., 27,44 % Ir. und 22,44 % Wasser.

Mischt man warme Lösungen von SesquicyanIridKalium und salpetersaurem Blei, so scheidet sich *SesquicyanIridBlei* in weissen Krystallen aus. Mit essigsaurem Blei soll keine Verändrung entstehen.

Die Auflösung des SesquicyanIrid Kaliums hat folgende Reactionen gegeben:

mit salpetersaurem *Quecksilbersemioxyd* weisser Niederschlag, nicht blau oder gelb, wie angegeben worden ist;
mit schwefelsaurem *Kupferoxyd* himmelblauer Niederschlag;
mit schwefelsaurem *Zinkoxyd* weisser krystallinischer Niederschlag;
mit schwefelsaurem *Eisenmonoxyd* weisser Niederschlag;
mit *Eisensesquichlorid* hellgelber, ins Grünliche spielender Niederschlag.

CyanRhodium.

Nach den Versuchen und Angaben von Clauss hat das Rhodium die grösste Aehnlichkeit mit dem Iridium. Hinsichtlich des Cyanids giebt nur die Farbe seiner Verbindung mit CyanKalium einen Unterschied ab, dann die durch die ohngefähr halbe AequivalentenZahl des Rhodiums bedingte Abweichung der procentischen Zusammensetzung dieses Salzes; sonst ist das Verhalten ganz gleich.

Das farblose *SesquicyanRhodiumKalium*, 3 KaCl + Rh_2Cl_3, nimmt in seiner ebenfalls farblosen Auflösung auf Zusatz von sehr wenig Säure, besonders Essigsäure, bald eine schwache, vorübergehend rosenrothe Färbung an, die jedoch bald verschwindet; die Iridiumsalzauflösung bleibt hier unverändert. Die geschmolzene Masse, aus welcher das Iridsalz gewonnen wird, hat eine gelbgrünliche, die des Rhodiums eine rothe Farbe.

Das genannte Rhodiumsalz enthielt nach Clauss:

Ka	31,74	31,40	31,00
Rh	27,77	27,81	27,80

Die Rechnung nach obiger Formel, Rh = 52 gesetzt, giebt für Ka 31,15 für Rh 27,54.

Nach Martius bewirkt concentrirte Essigsäure mit einer concentrirten Auflösung des SesquicyanRhodiumKaliums gekocht, unter Entwicklung von CyanWasserstoff die Ausscheidung eines rothen Pulvers, welches *Rhodiumsesquicyanid* ist; denn es hinterliess dasselbe beim Glühen 54,94 % metallisches Rhodium. Die Formel Rh_2Cy_3 verlangt zwar 57,14 % Rhodium, aber das Minus im Versuche wird einem geringen Kaliumgehalte zugeschrieben. Das Cyanid ist ein schön carminrothes Pulver, was sich in CyanKalium löst, von Säuren aber nur schwer angegriffen wird.

CyanRuthenium.

Ein gleiches Paar, wie Iridium und Rhodium, stellt Clauss in Rhutēn und Osmium auf. Die Cyanide beider Elemente sind in ihren Verbindungen in den meisten Stücken gleich. CyanRuthēn ist im isolirten Zustande zur Zeit noch nicht bekannt, wohl aber nach Martius das CyanOsmium; das darüber Mitgetheilte findet sich im Folgenden:

MonocyanRuthēnKalium, 2 KaCy + RuCy, krystallisirt wie das gelbe Blutlaugensalz mit 3 HO verbunden, in kleinen durchsichtigen, farblosen quadratischen Tafeln, an welchen die Flächen des Octaëders die Abstumpfung der Kanten bilden. Es ist leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, krystallisirt mit MonocyanEisenKalium in allen möglichen Verhältnissen zusammen, daher es durch Schmelzen mit gelbem Blutlaugensalz nicht rein darzustellen ist. In trockner Luft verwittern die Krystalle, werden undurchsichtig und verlieren ihr HydratoidWasser wie es scheint vollständig. Mit ChlorWasserstoff erhitzt entwickelt das Salz CyanWasserstoff und es entsteht nach längerer Zeit ein tief violetter Niederschlag, welcher aus Rutheniummonocyanid mit etwas CyanKalium besteht. Chlor färbt die Lösung des Salzes braungelb, der Vermuthung nach Rutheniumsesquicyanid bildend, aber sehr schnell tritt weitere Zersetzung ein, die durch dunkelgrüne Färbung angezeigt wird. Weder aus der braunen noch der grünen Flüssigkeit sind Krystalle zu erhalten. Aus der braunen Flüssigkeit erzeugt ChlorWasserstoff einen flockigen, braunen Niederschlag, der für Sesquicyanid des Rutheniums angesprochen wird. Die Auflösung des Salzes mit ChlorWasserstoff und Aether versetzt liefert schneeweisse schuppige Krystalle, welche *MonocyanRutheniumWasserstoff* sind.

Das Kaliumsalz (I) und die s. g. Ruthenium CyanWasserstoffsäure (II) haben bei der Analyse gegeben in 100 Th.

(I) Ka	33,03	33,54	(II)		
Ru	22,26	22,10		39,37	39,20
HO	11,44	11,55			

Nach Clauss ist das Aequiv. des Rutheniums = 52,0 und nach obiger Formel für die KaliumVerbindung berechnen sich: Ka 33,31 Ru 22,09 HO 11,47. Die WasserstoffVerbindung ist wasserfrei und darnach ergeben sich bei der Rechnung 39,39 % Ruthēn.

Die perlglänzenden weissen schuppigen Krystalle des CyanRutheniumWasserstoffs haben stark sauern, etwas schrumpfenden Geschmack, lösen sich leicht in Wasser und in Weingeist auf, färben sich beim Trocknen an der Luft nur sehr schwach bläulich und sind im trocknen Zustande luftbeständig und wasserleer. Der Verbindung kommt die Formel 2HCy + RuCy zu.

Die Auflösung des CyanRutheniumKaliums zeigt folgende Reactionen:
essigsaures *Blei*,
salpetersaures *Quecksilbersemioxyd*,
salpetersaures *Silber* geben weisse krystallinische Niederschläge;
schwefelsaures *Zinkoxyd*, *Cadmiumoxyd* geben weisse gelatinöse Niederschläge;
schwefelsaures *Kupfermonoxyd* giebt einen rothbraunen Niederschlag;
schwefelsaures *Eisenmonoxyd* einen hell violetten,
Eisensesquichlorid einen dunkelvioletten Niederschlag; beide Reactionen wetteifern in der Feinheit mit denen des MonocyanEisenKaliums.

Mit *Platinbichlorid* entsteht eine dunkelbraune Färbung.

CyanOsmium.

Die Abweichungen des CyanOsmiums in seinen Verbindungen vom CyanRuthenium sind noch geringer, als die des CyanIridiums vom CyanRhodium. Die vorzüglichste Abweichung ist auch hier in der procentischen Zusammensetzung zu beobachten; dann aber im Verhalten beim Verbrennen, da hier durch die Flüchtigkeit der Osmiumsäure das Element sich bemerklich macht.

Das *Osmiummonocyanid* wird nach Martius (Ann. d. Ch. u. Pha. CVII. 361) durch ChlorWasserstoff bei längerm Kochen aus der Auflösung des Kaliumsalzes unter Entwicklung von CyanWasserstoff als dunkelvioletter, gegen Säuren sehr beständiger Niederschlag erhalten. Auch aus der Verbindung mit CyanWasserstoff schlägt sich der Körper nieder.

Das *Kaliumsalz*, 2KaCy + OsCy, mit 3HO verbunden, wie das entsprechende Rutheniumsalz krystallisirend, gab bei der wegen der Flüchtigkeit der Osmiumsäure schwierigen Analyse 28,34 % Kalium, 33,70 % Osmium und 9,50 % Wasser, die Rechnung liefert die entsprechenden Werthe 27,72 35,14 9,58.

Diesen Notizen hat Martius a. a. O. noch folgende werthvolle Beobachtungen beigefügt.

Als beste Darstellungsweise des CyanOsmiumKaliums wird folgendes Verfahren gerühmt. Osmiumsäure wird mit Aetzkali soviel wie möglich gesättigt oder wenig übersättigt, die dunkelrothbraune Lösung mit $1^1/_4$ Th. CyanKalium (auf 1 Th. Osmiumsäure) versetzt, die durch Ausscheidung von Osmiumoxyd dunkler gewordene Flüssigkeit vorsichtig zur Trockne abgedampft und der grünlich schwärzliche Rückstand so schwach in einem bedeckten Porcellantiegel erhitzt, dass die Masse nicht zum Schmelzen kommt, wobei die Farbe der Masse immer heller und heller und endlich weiss wird. Nun wird sie in möglich geringster Menge kochenden Wassers aufgelöst, aus welcher Lösung beim Erkalten das OsmiumcyanKalium in ziemlich grossen Krystallplatten anschiesst. Das in der Mutterlauge zurückbleibende Salz kann am besten so nutzbar gemacht werden, dass man die Flüssigkeit mit ChlorWasserstoff etwas übersättigt und dann Eisenchlorid zusetzt, wo ein tief violetter Niederschlag ausfällt, der zur Darstellung von OsmiumcyanBaryum u. a. gut zu gebrauchen ist.

Reines Osmium wird von CyanKalium nicht angegriffen, wohl aber von EisencyanKalium bei schwachem Glühen aufgelöst. Aber aus dieser Vermengung kann das Osmiumsalz auf keine Weise rein erhalten werden.

Das OsmiumcyanKalium krystallisirt aus wässriger Lösung in feinen gelben Blättchen, zum tetragonalen System gehörend; aus in Siedhitze gesättigter Lösung scheidet es sich beim Erkalten als feines gelbes seideartiges Pulver aus. Die Krystalle zeigen ein eigenthümliches optisches Verhalten wie die vom gelben Blutlaugensalze (s. a. a. O. S. 365). Wasserfrei ist das Salz weiss, kommt bei Luftabschluss in Rothglühhitze zum Fluss und entwickelt dabei Gas unter Ausscheidung von Osmium; an der Luft wird Osmiumsäure gebildet. Das Salz löst sich in Wasser ziemlich leicht auf, besonders in der Siedhitze. In Weingeist und Aether ist es nicht auflöslich und wird durch beide aus wässriger Lösung niedergeschlagen. Ueber die Einwirkung des Chlorwasserstoffs ist bereits die Rede gewesen und wird weiter vorkommen. Andre Mineralsäuren wirken ähnlich. Mit verdünnter Salpetersäure soll eine NitroOsmiumcyanverbindung entstehen. Beim Zusammenschmelzen des OsmiumcyanKaliums mit Schwefel wird die Bildung einer Sulpho-OsmiumcyanVerbindung angenommen.

Martius hat durch einen Versuch die Richtigkeit der Analysen dieses Salzes von Clauss bestätigt.

Bei der grossen Aehnlichkeit des beschriebenen OsmiumcyanKaliums mit dem gelben Blutlaugensalze lag es nahe zu versuchen, ob es nicht ein dem rothen Blutlaugensalze gleiches Osmiumsalz gäbe: alle dahingehenden Bemühungen waren jedoch bisjetzt vergebens.

OsmiumcyanBaryum, 2 BaCy + OsCy, aus dem Eisenniederschlage (s. oben) durch BarytWasser leicht darstellbar, bildet eine tiefgelbe Lösung, aus welcher bei langsamem Abdampfen über Schwefelsäure sich röthlich gelbe, durchsichtige Krystalle des rhombischen Systems bilden; dieselben enthalten 6 HO, wie das entsprechende MonocyanEisenBaryum, mit welchem es auch isomorph ist. Bei 50 bis 60° verliert das Salz alles Wasser und zerfällt zu einem gelben Pulver; in Wasser und Weingeist ist es leicht löslich.

OsmiumcyanBaryumKalium, ganz in gleicher Weise wie das entsprechende MonocyanEisenDoppelsalz entstehend, durch Vermischung von

Lösungen von OsmiumcyanKalium und Chlorbaryum, krystallisirt mit 6 HO in ziemlich deutlichen hellgelben Kryställchen, zum hexagonalen Systeme gehörig, das Wasser bei 100° abgebend; aber auch schon an der Luft zu einem gelben Pulver verwitternd, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

Der *Eisenniederschlag*, offenbar $= 2\,Fe_2Cy_3 + 3\,OsCy$, von prächtig violetter Farbe, setzt sich leicht ab und kann mit kochendem Wasser vollkommen ausgewaschen werden. Bei 100° getrocknet ist er sehr zusammengeschrumpft, sehr schön tombakfarbig, spröd und enthält noch ziemlich viel Wasser, welches erst vollständig in Temperaturen entweicht, wo das Salz sich schon zu zersetzen anfängt: in einer verschlossenen Glasröhre wird er hierbei gelb, an der Luft verbrennt er zu Eisensesquioxyd und Osmiumsäure.

Ueber die Verbindung des OsmiumCyanids mit CyanWasserstoff theilt Martius Folgendes mit:

Eine kalt gesättigte Lösung von OsmiumcyanKalium wird mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure in einem mit Glasstöpfel versehenen Glase tüchtig durchgeschüttelt; die ausgeschiedenen weissen Schüppchen wäscht man mit concentrirter Salzsäure aus, löst sie dann in Weingeist auf und bringt sie durch aufgegossenen Aether wieder zur Ausscheidung: der Osmiumcyan-Wasserstoff krystallisirt so in wasserhellen, glänzenden, säulenförmigen Krystallen; dieselben sind wasserfrei, vollkommen luftbeständig, im feuchten Zustande aber wie angegeben in die nächsten Bestandtheile zerfallend. Der Körper ist in Wasser und in Weingeist leicht löslich und wird aus beiden Auflösungen schon durch kleine Mengen von Aether ausgefällt. Er röthet stark Lakmus, besitzt einen sauren, metallisch adstringirenden Geschmack und treibt aus kohlensauren Salzen die Säure aus. Die mit Ammoniak verbundene Substanz gab mit Salmiak gemengt und bei schwacher Glühhitze in Wasserstoffgasstrom zersetzt, von 0,233 Substanz 0,129 metallisches Osmium oder 55,35 %, was zur Formel $2\,HCy + OsCy$ führt.

Die sonstigen Reactionen des CyanOsmiumKalium sind genau die nämlichen wie die der gleichen RutheniumVerbindung.

CyanPalladium.

Es bestehen zwei den übrigen Verbrennungsproducten proportionale Cyanide, von denen das höchste ebenso wenig genau bekannt ist, wie die andern entsprechenden Verbrennungsproducte; es giebt also

$$PdCy \quad \text{und} \quad PdCy_2.$$

Das *Monocyanid* hat schon Wollaston kennen gelehrt und die Unlöslichkeit desselben in neutralen Flüssigkeiten benutzt, um das Palladium von den andern Platinmetallen abzuscheiden. Es wird hier dargestellt, indem man den salpetersalzsauren Auszug des Platinerzes, der in völlig neutralen Zustand gebracht sein muss, mit CyanQuecksilber versetzt. Man kann es auch durch Behandlung des Monoxyds mit CyanWasserstoff oder -Kalium, oder des Monochlorids mit freiem oder gebundenem CyanKalium erhalten und gewiss giebt es noch viele andre bisjetzt nicht versuchte Wege zur Gewinnung des nämlichen Körpers. Sind so wenig Versuche über die

Anziehung des Palladiums zum Cyan unter verschiedenen Umständen zur Zeit bekannt, so darf man über die Zersetzung der Verbindung kaum ein Mehres erwarten. Man weiss, dass beim Glühen des Cyanids Palladium zurückbleibt, bei geringer Hitze in schwammartiger Aggregation, dass es bei Behandlung mit Chlor- und SchwefelWasserstoff zerstört wird und dass bei Behandlung mit den aetzenden Alkalien Palladiummonoxyd entsteht, also ganz conform mit dem Silbercyanid.

PalladiumBicyanid muss man annehmen, da Berzelius beobachtet hat, dass, wenn Quecksilbercyanid zu PalladiumBichlorid (in der Verbindung mit ChlorKalium) gesetzt ward, blassrothe Flocken entstanden, die aber freilich bald unter Entwicklung von CyanWasserstoff sich heller färbten.

Das *PalladiumMonocyanid* ist ein gelblich weisses Pulver, was sich lange in Wasser suspendirt erhält und daher schwer auszusüssen ist. Langsam an der Luft getrocknet hat es die Form von getrocknetem Eiweiss und kann sehr wohl als Monohydrat angesehen werden, da nicht blos der Verlust bei 100° (10 bis 11 %) mit der Formel PdCy + HO (hiernach 10,74 %) übereinstimmt, sondern auch der nämliche Verlust bei mehren verschiedenen Proben von verschiedenen Darstellungen sich einstellte. Aus den Salzauflösungen (z. B. BaCy + PdCy) durch wenig Salpetersäure gefällt, ist das Palladiumcyanid in mehr unverweilt zugesetzter Salpetersäure vollständig auflöslich, kommt aber nach ein paar Minuten wenigstens zum grossen Theil wieder zum Vorschein; es entsteht eine sehr starke Trübung und endlich Fällung.

Hinsichtlich seines chemischen Moments steht das Palladiumcyanid dem Silbercyanid sehr nahe. Es tritt offenbar als Basis auf, in den Niederschlägen, welche die Sesquicyan-Eisen-, -Kobalt-, -Chrom- (wahrscheinlich auch -Mangan-) Salze in Palladiumauflösung hervorbringen. Viel schwächer ist es in dieser Hinsicht dem Eisenmonocyanid gegenüber; denn der Niederschlag, den gelbes Blutlaugensalz in einer Palladiumlösung erzeugt, wird schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch beim Kochen der Flüssigkeit blau und die Flüssigkeit zeigt dann Gehalt von Palladium. Hiernach war schon zu erwarten, was der Versuch gegeben hat, dass CyanPalladium alsbald sowohl gelbes als rothes Blutlaugensalz zerstört. Es verhält sich also, wie man sieht, das Palladiumcyanid ganz so wie das Silbercyanid.

Das MonocyanPalladium kennt man zur Zeit in folgenden Verbindungen.

Mit *Ammoniak* kennt man eine Verbindung mit der Formel H_3N + PdCy, 1 Aequiv. von CyanPalladium absorbirt innerhalb zweier Tage nach Fehling zwar nur 11,3 Ammoniak, was $^2/_3$ Aequiv. ausmacht; aber nach obiger Formel ist der Körper zusammengesetzt, welcher durch Auflösung des CyanPalladiums in Aetzammoniak entsteht, oder durch Fällung einer ammoniakalischen Auflösung eines PalladiumMonoxydsalzes durch CyanQuecksilber. Die Verbindung ist so fest, dass man sie bis 120° erhitzen kann, ohne Ammoniak abzugeben; auch beim Kochen mit Wasser wird nur eine Portion von Ammoniak ausgetrieben; aus ihrer Auflösung in Aetzammoniak fällt sie auf Zusatz von ChlorWasserstoff unverändert nieder, überschüssiger ChlorWasserstoff entzieht jedoch alles Ammoniak.

Die Verbindung krystallisirt ohne Wasser in Nadeln aus der wässrigen oder ammoniakalischen Auflösung. Bei ihrer Bildung erhielt sie Berzelius

in farblosen, perlglänzenden Krystallschuppen. In kochendem Wasser ist sie nicht vollständig löslich (weil eine Portion sich dabei doch zersetzt!) in Aetzammoniak verschwindet sie jedoch schnell und vollständig.

Von den eigentlichen salzartigen Verbindungen des CyanPalladiums weiss man etwa Folgendes.

CyanPalladiumKalium, KaCy + PdCy, sah sein Entdecker L. Gmelin in wasserhellen, dünnen, rhombischen Säulen anschiessen, mit Winkeln an den Seitenkanten von 108° und 72°, bei gelindem Erhitzen verknisternd und dann unter Aufwallen schmelzend. Rammelsberg giebt an, dass zweierlei Krystalle entstehen. Die einen waren Säulen, an der Oberfläche rasch verwitternd und bei 150° 17,64% Wasser verlierend, was fast 3½ Aequiv. ausmacht; 3 Aequiv. würden nur 15,74% betragen, 3½ betragen aber 17,88%. Die andern Krystalle waren wasserhelle Blättchen, welche bei 200° 6,14% Wasser verloren, was 1 Aequiv. ausmacht, hiernach berechnen sich 5,90%. Clauss erwähnt nur des Salzes mit 3 Aequiv. Wasser. Säuren schlagen sogleich weisses CyanPalladium nieder; SchwefelWasserstoff bräunt die Auflösung sehr langsam. Verf. fand in einem in weissen feinen Nadeln krystallisirtem Salze, nachdem es einige Zeit an der Luft gelegen hatte, 40,43 KaCy und 11,43 HO, was mit der Formel KaCyPdCy + 1½ HO übereinstimmt.

CyanPalladiumNatrium, sowohl direct aus den Bestandtheilen, als durch Zersetzung des CyanEisenNatriums durch CyanPalladium dargestellt, krystallisirt mit 2 Aequiv. Wasser in glasglänzenden Nadeln, verliert an der Luft leicht einen Theil des HydratoidWassers.

CyanPalladiumBaryum krystallisirt monoklinoëdrisch; die Form ist genau beschrieben worden von Keferstein (Pogg. CXIX); es ist wasserhaltig. Eine ziemlich concentrirte Auflösung bleibt mit concentrirter Salzsäure versetzt in der Kälte unverändert; beim Erhitzen anfangs auch, aber plötzlich gesteht die Flüssigkeit zu einem dünnen Brei von ausgeschiedenem CyanPalladium.

Die Auflösung des CyanPalladiumKaliums giebt

mit essigsaurem *Blei* und

mit salpetersaurem *Silber* gelbweisse pulverige Niederschläge, welche alles Palladium enthalten; nur Spuren davon finden sich in der abfiltrirten Flüssigkeit;

mit schwefelsaurem *Kupfer* einen schön mittelblauen Niederschlag;

mit *Eisenmonochlorid* in concentrirter Auflösung einen starken weissen und auch weissbleibenden Niederschlag, bei einiger Verdünnung bleibt die Flüssigkeit lange Zeit unverändert;

mit *Eisensesquichlorid* erst nach einiger Zeit einen gelbbraunen Niederschlag.

Palladiumbycyanid ist bisjetzt ebenso spärlich in Verbindungen bekannt, wie im isolirten Zustande.

Cyanide des Platins.

Mit Platin bestehen zwei den übrigen Verbrennungsproducten proportionale Cyanide, ein *Monocyanid* und ein *Bicyanid*. Das erstere hat man

bisjetzt nur so darzustellen vermocht, dass es sogleich in eine Verbindung mit einem andern Cyanid überging, dass also die Anziehung des Platins zum Cyan nach den noch geltenden Begriffen durch die Anziehung des Productes zu einem andern Cyanide unterstützt ward. Als solches zweites Cyanid ist bisjetzt nur CyanKalium angewandt worden. Durch diese Unterstützung verstärkt sich die Anziehung zwischen Platin und Cyan so sehr, dass letzteres sogar dem Kalium entzogen wird. Selbst das gelbe Blutlaugensalz, was man doch immer für eines der festesten Cyansalze angesehen hat, wird beim Erhitzen mit Platin zersetzt und es entsteht auch hier Platinmonocyanid in Verbindung mit CyanKalium, unter Ausscheidung von Eisen. Schmilzt man CyanKalium mit Platinschwamm, so wird zwar von letzterem rasch etwas aufgelöst, obgleich im Verhältniss zum CyanKalium wenig (in einem anhaltend fortgesetzten Versuche enthielt das Product 14 KaCy auf 1 PtCy); beim Abkühlen der Schmelze stellt sich ein prachtvolles Farbenspiel ein: die Masse wird weiss, mattgrün, gelb, mennigroth und beim völligen Abkühlen zinnoberroth; beim abermaligen Erwärmen durchläuft das Salz dieselbe Farbenreihe, natürlich in umgekehrter Ordnung. Nur aus diesem CyanPlatinKalium ist mittelbar oder unmittelbar das PlatinMonocyanid ausgeschieden worden, indem man entweder das CyanKalium sogleich zerstört, wie durch freien oder mit Ammoniak verbundenen ChlorWasserstoff, durch concentrirte Schwefelsäure, oder indem man erst das CyanKalium mit einem andern Cyanide, namentlich mit dem von Wasserstoff oder von Quecksilber vertauscht und diese neuen Verbindungen durch hinreichende Erhitzung zersetzt. — Das Bicyanid kann man nach den jetzigen Erfahrungen nur auf die Weise erzeugen, dass man Cyan auf schon vorhandenes Monocyanid überträgt, wobei immer wieder die Anziehung eines zweiten basischen Cyanids mitwirken muss. Diess hat Knop zuerst zu bewerkstelligen gelehrt, indem er ganz sinnreich das nämliche Verfahren hier anwandte, was benutzt worden ist, das höchste Oxyd und Cyanid des Eisens zu erhalten, nämlich das Verfahren, Chlor auf eine concentrirtere Auflösung von MonocyanPlatinKalium einwirken zu lassen. Hierbei muss ein Theil des Cyans sich zersetzen, denn man giebt an, dass kohlensaures Kali in der Mutterlauge enthalten sei; ein andrer Theil des Cyans wird oxydirt und so cyansaures Kali gebildet und endlich entsteht, wie es scheint nach L. Gmelin's Vermuthung, *Chlor*PlatinKalium, $KaCl + PtCl_2$. Ebenso wie Chlor wirkt auch Brom; desgleichen Salpetersäure, doch muss letztre mit grosser Vorsicht angewandt werden, da hier die Zersetzung leicht zu weit geht. Weselsky hat neuerlich das nämliche Ergebniss erhalten, als er Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. ein paar Minuten auf MonocyanPlatinsalze einwirken liess.

Die Anziehung des Platins zum Cyan ist in den beiden Verbindungen sehr ungleich: das zweite Aequiv. von Cyan wird so locker gebunden, dass es bisjetzt noch nicht einmal gelungen ist, das Bicyanid für sich allein darzustellen, dahingegen das Monocyanid vielen Einflüssen zu widerstehen vermag, welche auf so manche Cyanide zerstörend einwirken. Bei Abschluss der Luft lässt sich das Monocyanid schwach glühen, ohne sich zu verändern. Das Bicyanid verliert bei sehr mässiger Temperatur auch in seinen Verbindungen Cyan und geht in Monocyanid zurück. Die farblose Auflösung der

Masse, welche beim Schmelzen von CyanKalium mit Platin entsteht, setzt beim Abdampfen metallisches Platin ab. Auf Gold geschmolzen wird dieselbe Masse entfärbt und das Gold mit Platin überzogen, wahrscheinlich dafür Gold aufgelöst. An der Luft erhitzt verbrennt das Monocyanid und hinterlässt 79 % Platin. Chlor und Brom verdrängen das Cyan vom Platin. Wie Iod und Schwefel wirken ist zur Zeit noch unbekannt. Einfache Säuren sowie Alkalien, sind ohne Wirkung auf das reine und stark erhitzte Monocyanid. Das Bicyanid wird durch letzte Körper zersetzt, durch die Säuren, wie es scheint hauptsächlich wegen der entwickelten Wärme, durch die Alkalien wegen ihrer starken Anziehung zum zweiten locker gebundenen Aequiv. des Cyans; diess verhält sich wohl gegen das Kali, wie reines Cyan; es wird die Bildung von CyanKalium und cyansaurem Kali angegeben. Ammoniak führt das Bicyanid des Platins zunächst in Monocyanid zurück.

Das *Monocyanid* des Platins ist hellgrün. Schwefelgelb in frischem, dunkelrostbraun in getrocknetem Zustande erhielten es Knop und Schnedermann, als sie MonocyanPlatinKalium in concentrirter Schwefelsäure auflösten, die Flüssigkeit mit wenig Wasser versetzten, den sich ausscheidenden Körper zur Entfernung von CyanKalium mit Salmiak glühten und den Rückstand durch Wasser vom ChlorKalium befreiten; dieser Körper, von oben angegebener Farbe, in zusammenhängenden Stücken von glasigem Bruche, beim Zerreiben schwefelgelbes Pulver gebend, enthielt jedoch nach der Menge des beim Glühen zurückbleibenden Platins höchstens 96 % CyanPlatin. Das reine bis zum Glühen erhitzte Cyanid ist in Wasser, in Säuren und AlkaliAuflösungen unlöslich.

Das *Bicyanid* des Platins ist, wie schon angegeben, für sich nicht bekannt.

Das chemische Verhalten der beiden Platincyanide ist dem der übrigen Verbrennungsproducte des Platins völlig gleich: sie vereinigen sich z. B. leicht und fest mit den Cyaniden der Alkalimetalle nach bestimmten Proportionen, welche denen der übrigen Verbrennungsproducte so genau als möglich entsprechen; auch mit andern Cyaniden erhält man Verbindungen, die jedoch noch keine allgemeine Besprechung zulassen, daher ihre specielle Beschreibung hier ohne Weiteres folgen mag.

MonocyanPlatinWasserstoff (Platinblausäure), HCy + PtCy. Die Anziehung des CyanWasserstoffs zu Platinmonocyanid ist ziemlich stark, wenn man nach der Art und Weise der Zersetzung urtheilt; unmittelbare Vereinigung der einfachen Cyanide ist noch nicht geglückt; die Vereinigung geht im Augenblicke des freien Auftretens der Componenten vor sich, wenn man MonocyanPlatinQuecksilber, HgCy + PtCy, mit SchwefelWasserstoff behandelt. Weselsky stellte den CyanPlatinWasserstoff so dar, dass das im Exsiccator getrocknete CyanPlatinBaryum fein zerrieben mit dem Aequiv. concentrirter Schwefelsäure (1,8 spec. Gew.) genau vermengt ward; die Masse wurde dann mit einem Gemeng gleicher Theile Weingeist und Aether vermengt, ein Drittel der Flüssigkeit abdestillirt und das Uebrige der Verdunstung im Exsiccator überlassen. Auch aus dem resp. Kaliumsalze ist der CyanPlatinWasserstoff leicht darzustellen: man versetzt eine kalt gesättigte oder nur lauwarme Lösung des Kaliumsalzes mit 1 Aequiv. Schwefelsäure (23 Th. auf 100 Salz), und zwar so, dass man nicht eine zu starke Erhitzung entstehen lässt; durch Zusatz vom 10fachen Vol. Weingeist

von 80 %, dem man noch etwas Aether zumischt, wird das schwefelsaure Kali vollständig abgeschieden; das weitere Verfahren ist dann wie oben. — Die Verbindung zersetzt sich nicht im Lichte und ebensowenig in einer Temperatur von 100°, wohl aber über 100° und zwar in die beiden Bestandtheile; metallisches Platin bleibt auf jeden Fall zurück, wenn die Verbindung für sich hinreichend erhitzt wird; und daher erscheint es auch nicht als etwas Besondres, wenn Döbereiner angiebt, dass die nämliche Zersetzung eintrete, wenn man über der Verbindung ein Gemeng von Salpetersäure und Weingeist bis zur Trockne abdampft, und dann noch weiter erhitzt. Mit einigen Oxyden hat man die entsprechenden MonocyanPlatinsalze dargestellt. Kohlensaure Salze werden dadurch zersetzt, auch Salmiak, unter Ausstossung von ChlorWasserstoff.

Der MonocyanPlatinWasserstoff kann bei langsamer Verdampfung der wässrigen Auflösung in sternförmig vereinigten Nadeln mit Gold- oder Kupfer-Farbe und mit Metallglanz begabt krystalliren; aus der Auflösung in absolutem Weingeist zeigen die Krystalle Chamäleonfarben; bei rascher Verdampfung des Auflösungsmittels bleibt ein grüngelber Körper zurück, dessen Oberfläche ebenso glänzt wie die Krystalle. Weselsky sah im Exsiccator in einigen Tagen schöne rothe Krystalle sich bilden, 7 bis 8 Linien lang, ½ Linie dick, von prächtig zinnoberrother Farbe, mit blauem Schiller auf den Prismenflächen, senkrecht aber auf die Axe herrlich zinnoberroth erscheinend: an der Luft nahmen diese Krystalle bald das gewöhnliche Ansehn des CyanPlatinWasserstoffs an (sic!); bei 100° werden die Krystalle gelb, bei 140° weiss, in noch höherer Temperatur bleibt Platinmonocyanid zurück; die Krystalle sind nach der Formel HCy + PtCy + 5 HO zusammengesetzt und es wird vermuthet, der „gewöhnliche" CyanPlatinWasserstoff möchte mehr Wasser enthalten. Die trockne Verbindung löst sich äusserst leicht in Wasser und Weingeist auf, zerfliesst sogar an der Luft. Sie röthet Lakmus.

MonocyanPlatinWasserstoffAmmoniak, $H_3N\,HCy + PtCy$, durch Auflösen des Platinmonocyanids in CyanWasserstoffAmmoniak, oder durch Zersetzung des CyanPlatinBaryums durch kohlensaures Ammoniak darstellbar, krystallisirt in langen tief citrongelben Nadeln oder Prismen, mehrentheils strahlig gruppirt, farblos aus sehr concentrirten wässrigen oder spirituösen mit Ammoniak versetzten Lösungen, beide stahlblauschillernd; die farblosen Krystalle werden an der Luft alsbald gelb; die gelben Krystalle sind = $H_3NHCy + PtCy + 2HO$, verlieren in einer trocknen Ammoniaksphäre 4 bis 5 % am Gewicht, werden weiss und sind jetzt = $H_3N\,HCy + PtCy + HO$; das ganze Wasser verlieren sie erst bei 150°, wobei sie schön milchweiss und perlfarbig werden. Ueber 300° geht auch das CyanWasserstoffAmmoniak vollständig fort und es bleibt zunächst das MonocyanPlatin rein zurück. Das Salz löst sich etwa in gleichem Gewichte kalten Wassers, in noch weniger absolutem Alkohol auf.

MonocyanPlatinKalium, KaCy + PtCy, durch Vereinigung der nächsten Elemente entstehend, oder durch Glühen von CyanKalium oder von Blutlaugensalz mit Platin oder durch Vermischung des CyanPlatinWasserstoffs mit Kali oder durch Zersetzung von Mono- oder Bichlorid des Platins durch CyanKalium (bei Platinbichlorid muss 1 Aequiv. Cyan sich ausschei-

den, daher ist am sparsamsten reines Monochlorid anzuwenden, nach Abscheidung der ersten Krystallisation, aus der Mutterlauge durch Schwefelsäure das rückständige PlatinMonocyanid zu präcipitiren und dieses in CyanKalium aufzulösen!). Martius (Ann. d. Ch. u. Pha. CVII. S. 374) hat folgende Methode empfohlen. Platinsalmiak mit etwas Wasser angerührt, wird unter Zusatz einiger Stückchen Aetzkali bis auf 100° erwärmt und zu dieser Masse eine concentrirte Auflösung von soviel CyanKalium, als dem Platinsalmiak entspricht, zugefügt: hierbei entwickelt sich Ammoniak, kein CyanWasserstoffAmmoniak und es entsteht bei geringem Ueberschuss von Kali leicht eine klare Flüssigkeit, welche so lange gekocht werden muss, als sich Ammoniak entwickelt; nachdem sie filtrirt ist, wird sie zum Krystallisiren hingestellt. Der Zusatz von Kali ist nothwendig, um die Bildung von CyanWasserstoffAmmoniak zu verhindern, welches durch Zersetzung eine nicht zu entfernende tiefbraune Färbung erzeugen würde. ChlorPlatinKalium erfordert sehr viel CyanKalium. Andre weitere Methoden mögen übergangen werden. Das Salz zersetzt sich durch Wärme sehr schwer: es soll bei abgeschlossener Luft selbst eine Temperatur von 600° aushalten können. Mit Sauerstoffsäuren wird zunächst das CyanKalium zersetzt und das CyanPlatin ausgeschieden. In Vitriolöl löst sich das Salz auf, bei gewöhnlicher Temperatur ohne Entwicklung von CyanWasserstoff, beim Erhitzen wird Kohlenoxydgas entwickelt und das Platinmonocyanid in dicken gelben Flocken ausgeschieden; bei Zusatz von wenig Wasser zu dieser Auflösung des CyanPlatinKaliums wird durch die entstehende Wärme CyanWasserstoff entwickelt und das CyanPlatin ebenfalls niedergeschlagen; bei Zusatz von viel Wasser wird die Flüssigkeit nicht verändert, aber bei Anwendung von Wärme erst gelb gefärbt und dann durch Ausscheidung von CyanPlatin getrübt. — Eine eigenthümliche Zersetzung des Salzes hat V. Schwarzenbach nachgewiesen, nämlich durch weissen Quecksilberpräcipitat: der letztere wird beim Kochen mit einer Auflösung des Platincyansalzes citrongelb und ist wirklich zu $HgH_2N + HgCl + 2HgO$ umgewandelt, während in der Flüssigkeit KaCl und MonocyanPlatinWasserstoffAmmoniak ($H_3NHCy + PtCy$) sich vorfindet: es ist also eine Wasserzersetzung vor sich gegangen. Man muss bedauern, dass diese Reaction des weissen Präcipitates nicht weiter verfolgt worden ist bei andern Cyansalzen!

Das Salz krystallisirt mit 3 Aequiv. Wasser in langen Nadeln und dicken rhombischen Säulen, die blassgelb sind bei durchfallendem und quer auf die Axe der Säulen fallendem reflectirtem Lichte, lebhaft blau bei mehr nach der Richtung der Axe auffallendem Lichte; die Axenfarbe des Salzes ist nach Schafarik bei etwa 2 Mm. dicken Krystallen ein blasses bräunliches Kirschroth. Die Krystalle verwittern rasch an der Luft, dabei undurchsichtig werdend und blass rosenroth sich färbend; Verf. sah sie immer in diesem Zustande völlig weiss und ohne alles Farbenspiel. Bei 100° werden sie unter Abgabe des ganzen Wassers erst weiss, bei weiterem Erhitzen pomeranzgelb; in höheren Temperaturen entfärbt sich die Masse wieder und schmilzt endlich zu einer grauen und gelben leicht übersteigenden Masse. Nach dem Erkalten hat man eine prächtig gelbe, stark krystallinische Masse. Platinhaltiges CyanKalium zeigt, rasch durch die spitze Löthrohrflamme erhitzt, noch vor dem Schmelzen nach Vogel jun. „eine

metallisch glänzende grüne Phosphorescenz". Das CyanPlatinKalium löst sich in Wasser auf, besonders leicht in heissem. Die beim Schmelzen des CyanKaliums mit Platinschwamm entstehende zinnoberrothe Masse entfärbt sich bei Zutritt von Wasser, was selbst aus der Luft mit Hast angezogen wird; im Momente der Lösung tritt eine eigenthümliche blaue Färbung ein. — Das Salz ist nach V. Schwarzenbach nicht giftig, so wenig wie das gelbe Blutlaugensalz.

MonocyanPlatinNatrium, NaCy + PtCy, aus dem Kupfersalze durch kohlensaures Natron oder aus dem Baryumsalze durch schwefelsaures Natron darzustellen (am besten durch ein Gemisch von Weingeist und Aether von den überschüssigen Natronsalzen zu scheiden!), bildet mit 5 Aequiv. Wasser verbunden grosse, farblose, monoklinoëdrische Krystalle, glasglänzend, ohne alles Farbenspiel, in Wasser und Weingeist leicht löslich.

MonocyanPlatinLithium krystallisirt nach Schabus rhombisch.

MonocyanPlatinBaryum, BaCy + PtCy, durch Sättigung von CyanPlatinWasserstoff mit kohlensaurem Baryt oder durch Zersetzung von CyanPlatinKupfer mit Barythydrat oder durch Behandlung eines Gemenges von Platinmonochlorid und kohlensaurem Baryt mit CyanWasserstoff, so lange sich Kohlensäure entwickelt. Aus der heissen wässrigen Flüssigkeit krystallisirt das Salz mit 4 Aequiv. Wasser verbunden beim Erkalten leicht aus, bei raschem Abkühlen entsteht eine aus feinen Nadeln verfilzte Masse; wegen dieses leichten Krystallisirens ist es sehr leicht zu reinigen. Die Krystalle verlieren schon über Schwefelsäure die Hälfte des Wassers, bei 140 bis 150° die ganze Menge; das wasserfreie Salz ist rein weiss, mit einem Stich ins Grünliche oder mit schwachen indigoblauen Streifen durchzogen.

Dieses Salz ist sehr bequem zur Darstellung des CyanPlatinWasserstoffs und der CyanPlatinSalze andrer Basen zu gebrauchen, auch nach Weselsky zur Darstellung des SesquicyanPlatinBaryums, was leicht durch Einwirkung von starker Salpetersäure (1,3 sp. Gw.) sich erhalten lässt.

MonocyanPlatinStrontium, SrCy + PtCy, in gleicher Weise wie das vorige Salz darzustellen, schiesst mit 5 Aequiv. Wasser verbunden in grossen, dicken, milch- und perlfarbenen Tafeln an oder in gelblichen prismatischen Krystallen, mit violettem, milchigem Schimmer in der Richtung der Axe; aus der Mutterlauge dieser Krystalle, welche etwas Schwefelcyanstrontium enthielt, enstanden vollkommen farblose, durchsichtige Krystalle, in der Richtung der Axe rothvioletten Milchschein zeigend, in Form mit Arragonit fast übereinkommend. Die milchfarbigen oder auch durchsichtigen Krystalle dieses Salzes werden über Schwefelsäure in 24 Stunden prachtvoll purpurviolett und zeigen zugleich einen goldgrünen Metallschimmer; an freier Luft erlangen sie mit der Zeit ihr früheres Ansehen wieder. Bei 100° trüben sich die Krystalle, färben sich tief orange und zeigen lasurblauen Flächenschimmer; bei 150° werden sie weiss und wasserfrei, laufen aber schon beim Anhauchen schwärzlich purpurfarbig an.

MonocyanPlatinCalcium, CaCy + PtCy, erscheint, mit 5 Aequiv. Wasser verbunden, in gelben Krystallkrusten oder in concentrisch gruppirten Prismen, deren Farbenspiel dem des Baryumsalzes kaum nachsteht; bei 100° verliert es 3 Aequiv. Wasser und wird blass rosenroth.

MonocyanPlatinMagnesium, MgCy + PtCy, wie das Baryumsalz darzustellen oder auch durch Zersetzung dieses letztern durch schwefelsaure Magnesia, ward früher nach Quadrat wie alle diese Salze nach Formel $R_6 Pt_5 Cy_{11}$ zusammengesetzt vorgestellt, welche Formel an und für sich wenig Wahrscheinlichkeit hatte; Schafarik und Weselsky haben bei wiederholter Untersuchung die obige Formel begründet. Ueber die Eigenschaften dieses Salzes, besonders die optischen, findet man Pogg. 68. 302 folgende, von Haidinger herrührende Beobachtungen: „Die zarten rothen Krystalle, 2 Linien lang und $^1/_8$ Linien dick oder noch kleiner, sind in Rosen gruppirt, die in gewissen Richtungen einen prachtvollen, metallähnlichen Glanz besitzen. Es sind quadratische Prismen, in der Richtung der Axe karminroth, senkrecht darauf blutroth durchsichtig. Die Farben sind im polarisirten Lichte der dichroskopischen Loupe leicht zu trennen. Die Seitenflächen des Prismas zeigen durch Reflex eine prachtvolle grüne Metallbronce, die Endflächen ein ebenso prachtvolles, dunkles Lasurblau. Bei der Stellung der Krystallaxe und der dichroskopischen Loupe in einer Ebene geht alles mit Glasglanz zurückgeworfene durch das extraordinäre Bild der letztern. Es ist alles zurückgeworfene Licht geradlinig, aber entgegengesetzt polarisirt“. — Die Krystalle enthalten 7 Aequiv. Wasser (nach dem Exp. Werther's, welche Schafarik's Angaben bestätigen, 27,47%); von diesem Wasser entweichen bis 150° 5 Aequiv.; das rückständige farblose Salz enthält also 2 Aequiv. und verliert dieses Wasser bei 209 bis 230° und wird dabei wasserhell und orangegelb. Die Auflösung dieser schönfarbigen Krystalle in Wasser ist farblos; Gottlieb hält diess für eine CollectivWirkung der kleinsten Theile von Roth und Grün. Auf einer vollkommen glatten Spiegelfläche mit einem glatten Messer zerdrückt, erhält man ein carminrothes Pulver, spiegelglatt aufgestrichen. Die glatte Fläche giebt in der dichroskopischen Loupe das Lasurblau im untern Bilde, kein Grün. Mit etwas Wasser befeuchtet, verschwindet jede Farbe alsobald. Nach der Verdunstung hat sich eine glänzend metallischgrüne Schicht gebildet, die beim durchfallenden Licht carminroth ist. Im Dichroskop ist das obere Bild gelblichgrün, das untere bläulichgrün, metallisch glänzend. — Aus der Lösung des entwässerten Salzes in heissem absoluten Alkohol krystallisiren nach Schafarik beim Erkalten zarte, weisse, atlasglänzende Fasern, welche bei Luftzutritt gelb werden und sich endlich zu carminrothen, goldglänzenden Krusten vereinigen. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung an der Luft erhält man dünne, citrongelbe, rechtwinkliche Tafeln mit blauem Flächenschimmer, welche nicht weiter untersucht waren. Diese Lücke hat Weselsky ausgefüllt. Er erhielt das gelbe Salz, als er die wässrige Auflösung des CyanPlatinMagnesiums bei 45° bis höchstens 50° abdampfen liess und die angeschossenen Krystalle aus der Flüssigkeit herausnahm und im Exsiccator bei 45° trocknete; auch erhielt er die gleichen Krystalle bei Verdunstung der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure. Die Krystalle waren mehre Linien lange, eine Linie breite Blättchen von citrongelber Farbe, begabt mit blauem Schiller im auffallenden Lichte; sie werden bei 100° weiss, bei 200° orange, wie die gewöhnlichen Krystalle und lösen sich in Wasser, Weingeist und Aether auf. Die angestellten Analysen führen zur Formel MgCy + PtCy + 5HO.

Weselsky hat zwar trotz der grossen Abweichung vom Experimente (22,56 bis 22,73% gefunden, 24,92% berechnet) 6HO angenommen, aber die gefundenen Werthe, wie die späteren Versuche von Werther berechtigen nur die Annahme von 5HO. Von diesem Wasser beobachtete Letzter, dass bei 100° bis 160° 3 Aequiv. (nämlich 12,5%) fortgehen, die übrigen 2 Aequiv. (8,7%) erst bei 230°. Ferner giebt Werther an, dass diese Krystalle luftbeständig seien und unter blauem Kobaltglase mit ebenso intensivem grünem Lichte „fluoresciren", wie das Baryumplatinsalz, dass sie aber im gewöhnlichen Tageslichte nicht den bläulichen Flächenschimmer zeigen, wie das Baryumsalz.

Von den Salzen mit Basen der *Silbergruppe* war das *MonocyanPlatinBlei* sehr wenig bekannt: man wusste, dass es auflöslich sei, denn das Kaliumsalz in nicht ganz concentrirter Lösung erzeugt keinen Niederschlag mit Bleiauflösung. Werden nach Martius heisse concentrirte Auflösungen von MonocyanPlatinKalium und essigsaurem oder salpetersaurem Blei gemengt, so scheidet sich beim Erkalten der grösste Theil des MonocyanPlatinBleies in kleinen Kryställchen aus, welche getrocknet als gelblich weisses Krystallpulver mit bläulichem Flächenschimmer erscheinen. Das wasserfreie Salz wird beim Erwärmen an der Luft erst gelblich, dann weiss, entwickelt in höhern Temperaturen Cyan und es hinterbleibt ein Gemeng von Blei und PlatinBlei, welche Legirung durch Salpetersäure nur sehr schwer zerlegt wird. Die Analyse ward durch schwefelsaures Ammoniak vorgenommen und lieferte 39,92% Blei und 38,91% Platin.

Das Salz löst sich in der Wärme in Salpetersäure auf, aus welcher Flüssigkeit beim Erkalten ein Brei von Krystallen des SesquicyanPlatinBleis sich ausscheidet.

MonocyanPlatinSilber ist als weisser, im Lichte sich nicht schwärzender käsiger Niederschlag erhalten worden.

MonocyanPlatinQuecksilber, HgÇy + PtCy, scheint der weisse Niederschlag zu sein, welchen MonocyanPlatinKalium schon nach L. Gmelin in einer Quecksilbermonochloridlösung hervorbringt; ein sehr kleiner Ueberschuss von CyanKalium verhindert den Niederschlag, zu erscheinen. Der Niederschlag aus der Auflösung von salpetersaurem Quecksilbermonoxyd, von gleicher Farbe, zersetzt sich in abgeschlossenen Gefässen erhitzt, zunächst in Çyangas, Quecksilber und rückständigem CyanPlatin, etwa 48% nach Döbereiner betragend; unter Zutritt der Luft erhitzt liefert die Verbindung nach dem nämlichen Chemiker etwa 38% schwammiges Platin. Heisse Salzsäure löst den Körper ohne Entwicklung von CyanWasserstoff; die entstehende farblose Flüssigkeit erzeugt mit Aetzkali einen gelben Niederschlag und hinterlässt beim Abdampfen eine stellenweis gelbe, rothe und blaue Masse, die bei stärkerem Erhitzen CyanWasserstoff, Quecksilbermonochlorid und MonocyanPlatin liefert. Mit SchwefelWasserstoff giebt das CyanPlatinQuecksilber SchwefelQuecksilber und CyanPlatinWasserstoff (Platinblausäure); letzter Körper entsteht offenbar auch bei Einwirkung von ChlorWasserstoff auf das CyanPlatinsalz, natürlich neben Quecksilberchlorid. Mit Kali und Aetzbaryt soll das nämliche Cyansalz unter Ausscheidung von Quecksilbermonoxyd die entsprechenden CyanPlatinsalze von Kalium und Baryum bilden.

Dafür, dass das MonocyanPlatinQuecksilber mit salpetersaurem Quecksilbersemioxyd chemisch sich verbinde, spricht Mancherlei, Einiges auch wohl dagegen. Uebergiesst man das CyanPlatinQuecksilber mit einer Auflösung des genannten Nitrates in der Kälte, so färbt sich der weisse Körper blau und einen gleichblauen Körper erhält man, wenn man eine Lösung von CyanPlatinKalium mit einem gehörigen Uebermaasse des gleichen Nitrates versetzt; erst ist der Niederschlag weiss, bei weiterem Zusatz gelb, grün und endlich wird er blau; es soll nach Döbereiner hierbei geringe Entwicklung von Stickstoffbioxyd Statt finden und der Niederschlag mit kaltem Wasser sich ohne Verändrung waschen lassen. Mit heissem Wasser übergossen wird die schöne blaue Farbe bald schmutzig, heller, der Niederschlag sinkt stark zusammen und wird zuletzt schmutzigweiss, in der durchgelaufenen Flüssigkeit giebt Aetzkali einen schwarzen Niederschlag und Salzsäure präcipitirt alles Quecksilber; auch durch heisses Wasser soll jedoch nach Schafarik nicht alles salpetersaures Quecksilber aufgelöst werden. Die blaue Verbindung wird bei 200° bis 250° allmälig weiss, unter Verflüchtigung von etwas Quecksilber, über 300° schwach braun, nach Schafarik ohne Aendrung der Zusammensetzung; bei starkem Erhitzen zeigt sie auf Platinblech Funkensprühen und Zischen, löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Stickstoffbioxyd und CyanWasserstoff auf (die entstehende farblose Flüssigkeit wird nicht durch Salmiak und durch Weingeist gefällt), und soll nach Döbereiner mit Aetzkali ein Gemeng beider Quecksilberoxyde liefern. Es ist angegeben worden, dass $^1/_5$ Aequiv. salpetersaures Quecksilbersemioxyd mit dem MonocyanPlatinQuecksilber sich vereinige.

MonocyanPlatinKupfer, CuCy + PtCy, wird als voluminöser, bald blaugrüner, bald gelbgrüner Niederschlag erhalten, der bei Ueberschuss der Kupferauflösung langsam sich absetzt, der bei Ueberschuss des angewandten Platincyanidsalzes aber Tage ja Wochen lang sich suspendirt erhält, der daher auch im ersten Falle sich nur sehr schwer auswaschen lässt. Beim Trocknen schrumpft der Niederschlag, wie alle dergleichen, sehr stark ein, zu gras- oder lauchgrünen Stücken von ziemlichem Zusammenhange, die ein berggrünes Pulver geben. In Wasser eingerührt wird das Salz durch Chlor zersetzt; ein Product wird Kupferplatinchlorcyanid genannt. Schwefelsäure und ein Gemeng von Schwefelsäure und Salpetersäure verändern das Salz nicht.

MonocyanPlatinCadmium, CdCy + PtCy, erscheint als krystallinischer Niederschlag, von gelblichweisser Farbe und blauem Flächenschimmer. Das wasserfreie Salz färbt sich beim Erwärmen erst weiss und verglimmt dann zu einer schwerzersetzbaren Verbindung von Cadmium und Platin. Martius fand im Salze 25,88% Cadmium und 47,32 Platin, woraus sich die obige Formel ergiebt. Das Salz ist mit Ammoniak verbindbar und darin löslich.

In einer *Zinkoxyd*Auflösung entsteht ein geringer weisser Niederschlag.

*Eisenmonoxyd*Auflösung erzeugt einen starken blauweissen Niederschlag,

*Eisensesquioxyd*Auflösung erst nach einiger Zeit einen braunrothen.

*Wismuth*Auflösung bringt einen weissen pulverigen Niederschlag hervor.

Beide *Zinnoxyd*Auflösungen werden wenig gefällt; beide Ausscheidungen sind weiss.

Das Monocyanid des Platins vereinigt sich mit *Ammoniak*, und ähnliche Verbindungen hat man auch bei einigen MonocyanPlatinSalzen beobachtet.

Die Verbindung des Ammoniak mit Platinmonocyanid, $H_3N + PtCy$, erhält man nach Reisset als „Niederschlag", wenn man die in wässriger Auflösung sich vorfindende Verbindung von $2 H_3N$ mit PtO mit CyanWasserstoff versetzt; in der Flüssigkeit bleibt CyanWasserstoffAmmoniak zurück.

Die übrigen Verbindungen sind sämmtlich so erhalten worden, dass man MonocyanPlatinKalium zu Auflösungen von den resp. Oxyden oder Chloriden in reinem oder kohlensaurem Ammoniak versetzt hat. Sie sind nach der Formel $H_3 N + RCy + PtCy + HO$, einige ohne HO, zusammengesetzt: R war bisjetzt Ag, Cu, Cd, Zc, Ni, Co; wasserfrei hat man nur gesehen die Verbindungen von Silber und Kobalt, wasserfrei und wasserhaltig die mit Nickel, nur wasserhaltig die von Kupfer, Cadmium und Zink.

Nur die KobaltVerbindung erscheint sogleich als krystallinisches Pulver und die wasserfreie des Nickels als körniges Krystallpulver, die übrigen Verbindungen erzeugen sich langsam in Krystallen, die mit Ausnahme derjenigen mit Zink, Nadeln genannt werden.

Die Verbindung mit Silber ist weiss oder sehr blass fleischfarbig, die mit Kupfer dunkelblau, die von Cadmium weiss, die von Zink sehr blass gelbgrün, die wasserhaltige von Nickel violett, die wasserfreie blassviolett, die von Kobalt fleischfarbig.

Beim Erhitzen entwickelt die Silberverbindung Ammoniak und Cyan, färbt sich dabei gelb und hinterlässt ein Gemeng von Silber und Platin. Die Kupferverbindung färbt sich über Schwefelsäure schnell hellblau und bei 140° grün, unter Verlust von 11,94% Wasser und Ammoniak. Die Cadmiumverbindung verliert das Ammoniak nur sehr schwer. Die Zinkverbindung verwittert etwas über Schwefelsäure und verglimmt noch unter der Glühhitze mit schwachem Rauch zu einem 67,6% betragenden Gemeng von Platin und Zinkoxyd. Die wasserfreie Nickelverbindung wird erst lebhaft roth und hinterlässt bei starkem Erhitzen 68,35% Platin und Nickelmonoxyd, die gewässerte Verbindung liefert einen gleichen Rückstand, aber nur 66,04% betragend. Die Kobaltverbindung giebt bei 120° nur wenig Ammoniak ab, bei 160° nur einige Procente, färbt sich bei stärkerer Hitze unter fortwährender Abgabe von Ammoniak schönblau und verglimmt bei anfangendem Glühen langsam zu Platin und Kobaltoxydoxydul, 64,22% ausmachend.

Nur von der Silberverbindung ist noch angegeben, dass sie sich in Chlorgas zersetze, jedoch nur in geringem Grade (hierbei färbt sie sich, ohne ihre Form zu ändern, grün, blau, endlich schwarz), dass sie sich nicht in Wasser und nur langsam in einer grossen Menge von Aetzammoniak auflöse und dass sie sich auch durch concentrirte Mineralsäuren selbst in deren Siedhitze, weder löse noch zersetze.

Martius (a. a. O. S. 374) hat zuerst auf die ausserordentliche Neigung der MonocyanPlatinSalze aufmerksam gemacht, sich untereinander zu

Doppelsalzen zu vereinigen. So MonocyanPlatin-KaliumNatrium, -Kalium-Strontium u. a. m. Diese Doppelsalze besitzen viel ausgezeichnetere Farben als die einfachen Salze. So kann man durch Vermischung des Kalium- und NatriumSalzes Krystalle erhalten, die vom Hellgelben ins tiefe Goldgelbe übergehen; die gelbe Farbe des MonocyanPlatinBaryums wird durch das Kaliumsalz dunkler; das Maximum der Farbenpracht tritt ein bei Vereinigung gleicher Aequivalente der einfachen Salze. Martius hat folgende Doppelsalze näher beschrieben.

MonocyanPlatinKaliumNatrium, KaCy PtCy + NaÇy PtCy, krystallisirt mit 6 Aequiv. Wasser in prächtig orangefarbenen, oft 2 Linien dicken Krystallen des monoklinoëdrischen Systems, deren Körperfarbe lebhaft orange, die Oberflächenfarbe stahlblau, die Fluorescenz zeisiggrün ist.

MonocyanPlatinKaliumBaryum tief gelb gefärbte Krystalle.

MonocyanPlatinKaliumStrontium besitzt gelbe Körperfarbe mit blauem Flächenschimmer.

MonocyanPlatinKaliumCalcium und

MonocyanPlatinAmmoniakCalcium sind beide wie das baryumhaltende Doppelsalz gefärbt.

MonocyanPlatinKaliumMagnesium hat Hadow erhalten bei Behandlung des Abdampfrückstandes einer Lösung von MonocyanPlatinKalium und schwefelsaurer Magnesia mit verdünntem Weingeist neben dem reinen MonocyanPlatinMagnesium; das Doppelsalz schoss in blassrothen, im reflectirten Lichte stahlblau glänzenden Krystallen an; es ward = (KaCy + PtCy) + (MgCy + PtCy) + 7 HO befanden; 5 HO gingen bei 100° fort, das übrige Wasser erst in höherer Temperatur; beim Auflösen in Wasser wird das Doppelsalz zersetzt und es schiesst zunächst das Kaliumsalz allein an.

Das **Platinbicyanid** ist nur in wenigen Verbindungen bekannt; was wir darüber wissen, verdanken wir zuerst den Bemühungen von Knop und Schnedermann und den neueren von Weselsky und von Martius.

Die Hauptverbindung ist die mit *Platinmonocyanid* und *CyanKalium*. Zwar hat L. Gmelin dieselbe ohne Weiteres, trotz nicht geringer Abweichung vom Versuche, für die reine Verbindung des Platinbicyanids mit CyanKalium betrachtet, also = KaCy + $PtCy_2$ (+ 3 HO), allein die von Knop angegebenen Versuchswerthe, welche neuerdings durch Versuche von andrer Seite her, namentlich von Weselsky und von Martius bestätigt worden sind (Hadow's abweichende Angaben s. u.) entsprechen sehr bestimmt der rohen Formel 2 KaCy + Pt_2Cy_3 (+ 5 HO), welche man jedoch umsetzen kann in (KaCy + PtCy) + (KaCy + $PtCy_2$). Durch diese Umsetzung erlangt man freilich weiter nichts, als die Entfernung einer ganz isolirt stehenden Verbindung, nämlich eines Cyanides, was keine Analogie bei den übrigen Combusten des resp. Elementes findet, und kann sich hierbei noch auf ähnliche Verbindungen beim Kupfer, Blei, Eisen u. a. m., ja des Platins selbst stützen. Die Umsetzung hat etwa gleichen Werth wie die Gerhardt's (2 RHCy $PtCy_2$) + PtCy. Merkwürdiger Weise besteht das Platinbicyanid in Verbindung mit den Chloriden der Alkalimetalle, welche Vorstellung man jedoch auch mit einem andern vertauschen kann (siehe am Ende des Abschnitts).

Die Bildung des *SesquicyanPlatinKaliums* ist, wie oben schon gesagt,

durch Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf MonocyanPlatinKalium zuerst bewerkstelligt worden; sie kann auch durch Einwirkung von Salpetersäure herbeigeführt werden, dergleichen durch längeres Kochen der wässrigen Auflösung mit chlorsaurem oder chromsaurem Kali, ferner mit Bleihyperoxyd (wo sich kohlensaures Kali und kohlensaures Bleioxyd erzeugen); am bequemsten jedoch erhält man das SesquicyanPlatinKalium aus dem Baryumsalze des MonocyanPlatins, deren Darstellung weiter unten angegeben werden wird. Der Körper ist leicht zersetzbar; man kann nicht sagen, ob wegen schwacher Anziehung der beiden Elemente, oder wegen des leichten Zurückgehens des Platinbicyanids auf Monocyanid. Selbst im Vacuum über Schwefelsäure geht mit dem Wasser etwas Cyan fort, so dass die geschwärzte Masse sich nicht mehr vollständig in Wasser auflöst. Beim Erhitzen findet dieses noch mehr Statt; die anfangs sich schwärzende Masse wird dann gelbweiss, und später unter Schmelzung braun. Mit concentrirter Salzsäure wird das Salz in der Kälte pomeranzgelb, dann farblos, beim Erwärmen wieder kupferroth. Jod wird dadurch aus JodKalium ausgeschieden und Pflanzenpigmente bei Gegenwart von Alkalien zerstört. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird ein gelbliches Pulver abgeschieden, welches beim Glühn Cyan entwickelt und einen, Platin und Kalium haltenden Rückstand hinterlässt. Salpetersäure wirkt ähnlich. Kohlensaures Kali wirkt in Auflösung auf das BicyanPlatinsalz schon bei gelinder Temperatur und man findet alsbald allein MonocyanPlatinKalium in der Flüssigkeit; hierbei entsteht nach Gmelin cyansaures Kali, was allerdings anfangs sich bilden kann, jedoch bald sich weiter zersetzt. Ammoniak reducirt ebenfalls das Salz auf das MonocyanPlatinKalium. Mit hinreichender Menge von Salmiak geglüht, bleibt ein Gemeng von ChlorKalium und Platin. In ähnlicher Weise verhalten sich die übrigen Verbindungen, in welchen an der Stelle des Kaliums ein andres Element sich vorfindet.

Die meisten dieser Zersetzungen lassen sich leicht erklären, so namentlich die Reduction dieser Verbindung durch Aetzkali, wo unter Erzeugung von MonocyanPlatinKalium CyanKalium entstehen müsste ($2\,KaCy + Pt_2Cy_3 + KaO = 2\,(KaCy\,PtCy) + KaCy,\,O$); die Angabe L. Gmelin's, dass sich cyansaures Kali erzeuge, hat kein rechtes Vertrauen gefunden, auch müsste nebenbei doch immer CyanKalium entstehen. Hadow (Giessn. Jahresb. XIII. 226 seqq.) hat nun angegeben, in diesen Verbindungen sei immer Chlor, Brom, Stickstofftetroxyd enthalten und zwar auf 6 Aequiv. $KaCy + PtCy$ 1 Aequiv., so dass die Formel aufgestellt werden müsse $(KaCy + PtCy)_6$ Cl oder Br u. s. w. Das *„Chloroplatinocyan-Kalium“* enthält nach Hadow im krystallisirten Zustande $3\,HO + 18\,HO$; die $18\,HO$ (11,8%) werden bei 100° entfernt, das übrige Wasser (1,98%) gehe erst bei 186° fort. Den Hauptbeweis für die obige Formel scheint Hadow in der Menge von Chlor zu finden, welche nothwendig ist, um das gegebene Salz in $KaCl + PtCy_2$ überzuführen, verglichen mit der Menge von Chlor, welche das MonocyanPlatinKalium zu gleicher Umbildung erlangt; *dort* sei nur $^5/_6$ der *hier* nöthigen Menge erforderlich, also $(KaCy + PtCy)_6\,Cl + 5\,Cl = 6\,(KaCl + PtCy_2) = 6\,(KaCy + PtCy) + 6\,Cl$. Ferner führt Hadow an, dass die Auflösung des „SesquicyanPlatinKaliums“ mit einem Zinksalze versetzt einen Niederschlag von MonocyanPlatinZink erzeuge,

während in der Flüssigkeit $KaCl + PtCy_2$ bleibe: ein Gemeng aber von MonocyanPlatinKalium und ChlorbicyanPlatinKalium ($KaCl + PtCy_2$) gebe sogleich, wenn die Auflösungen hinreichend concentrirt zusammengebracht werden, die kupferfarbigen Krystalle von „SesquicyanPlatinKalium". Auch eine analoge Verbindung, in welcher Chlor durch Sauerstoff ersetzt sei, möchte mit Schwefelsäure verbunden in einer moosartig verästelten kupferrothen Masse enthalten sein, welche entsteht, wenn man eine Lösung von MonocyanPlatinKalium mit Schwefelsäure ansäuere und Bleibioxyd zusetze; die klare Flüssigkeit muss dann abgedampft werden.

Das *SesquicyanPlatinKalium* krystallisirt mit 6 Aequiv. Wasser in kupferrothen feinen Nadeln, die bei starker Vergrösserung als platte vierseitige Säulen erscheinen; sie lassen nur blassgrünes Licht durch sich hindurchgehen, was im Sonnenlichte mit blossen Augen sich bemerken lässt. Bei 100° behalten sie ihren Metallglanz und werden nur dunkler, bei 180° dunkelgrün, bei 200° endlich gelb. Das Salz ist leicht löslich und bildet eine farblose Auflösung, aus welcher es wieder mit kupferrother Farbe anschiessen kann. In starkem Weingeist löst es sich nicht auf, wohl aber in verdünnterem; auch in Aether ist es unlöslich.

Auf ganz gleiche Weise entsteht das *SesquicyanPlatinAmmoniak* ($H_3NHCy + PtCy$) + ($H_3NHCy + PtCy_2$); es krystallisirt, wahrscheinlich mit der nämlichen Wassermenge, in schönen „kupferglänzenden" Nadeln, die einen Stich ins Grünbraune zeigen; Weselsky fand, dass „der Metallglanz mehr ins Goldgelbe falle", ferner dass die Nadeln bei 100° ihre Farbe beibehalten, bei 150° stahlgrün werden und sich dabei zu zerlegen anfangen, so dass sie hernach nicht mehr in Wasser vollständig auflöslich sind; bei 180 bis 190° werden die Nadeln citrongelb unter rasch fortschreitender Zersetzung: es hat sich Platinmonocyanid ausgeschieden, was aber, wenn heisses Wasser auf den Rückstand gegossen wird, durch das noch unzersetzte Salz in Auflösung übergeht und eine prächtig grünlichgelbe, im auffallenden Lichte schön gelb erscheinende Flüssigkeit giebt; über 200° hinterbleibt Platinmonocyanid, was in noch höheren Temperaturen schwammiges Platin liefert. In Wasser ist dieses Ammoniaksalz viel leichter als die Kaliumverbindung auflöslich, auch leicht in heissem verdünntem Weingeist, nicht aber in concentrirtem. Ueber den Wassergehalt ist Nichts bestimmtes bekannt.

Des *SesquicyanPlatinNatriums* ist auffallend genug nirgends Erwähnung gethan, wohl aber

das *SesquicyanPlatinLithium* von Weselsky dargestellt und beschrieben. Es ähnelt im Aeussern sehr der AmmoniakVerbindung, löst sich aber in noch weniger Wasser, nämlich etwa im gleichen Gewichte, mit gelblicher Farbe, auch in Weingeist ist es leicht auflöslich, ebenso in AetherWeingeist, nicht aber in reinem Aether. In den letztern Auflösungen wird das Bicyanid des Platins in Monocyanid zurückgeführt. Bei 100° behalten die Krystalle ihre ursprüngliche Farbe, bei 150° werden sie zeisiggrün, in höheren Temperaturen gelb. Sie enthalten 6 Aequiv. Wasser oder mehr als 13%.

Das *SesquicyanPlatinBaryum* hat Weselsky so dargestellt, dass er das fein zerriebene MonocyanPlatinBaryum mit etwa $^1/_8$ Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. übergoss, durch Reiben genau zusammenmischte und nach

5 bis 6 Minuten zwischen Fliesspapier gut auspresste, in möglich wenigstem kaltem Wasser auflöste und durch freiwillige Verdampfung krystallisiren liess. Das Salz krystallisirt nach Schabus monoklinoëdrisch; die Krystalle sind in der Richtung der Hauptaxe betrachtet zeisiggrün, senkrecht darauf schwefelgelb; ihr spec. Gew. 3,054. Das Salz ist gebraucht worden zur Darstellung andrer Salze dieser Art.

Das *SesquicyanPlatinMagnesium* beschreibt Weselsky etwa so: es ist eine schwärzlich violette sammtartige Masse, welche aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht; diese dunkle, fast glanzlose Verbindung ist in Wasser, Weingeist, WeingeistAether leicht löslich, in reinem Aether gar nicht; bei 100° wird sie grauviolett, bei 160° zeisiggrün, bei 180° weiss; Säuren wirken darauf, wie auf andre ähnliche Verbindungen. Die Analyse hat 5,34% Magnesium, 42,35% Platin und 25,21% Wasser ergeben, woraus Weselsky die Formel $Mg_2Pt_2Cy_5 + 14HO$ berechnet; besser lässt sich 13 HO, ja vielleicht auch 12 HO annehmen; die darnach berechneten Werthe sind:

Mg 5,03	Pt 41,35	HO 26,93	(14 HO)
5,12	42,13	24,94	(13 HO)
5,22	43,04	23,48	(12 HO)

Was man sonst für dieses Salz gelten liess, ist der Hauptsache nach MonocyanPlatinMagnesium mit sehr geringen Mengen von SesquicyanSalz und vielleicht nicht einmal mit dergleichen.

SesquicyanPlatinBlei entsteht nach Martius durch Behandlung des MonocyanPlatinBleis mit Salpetersäure, besser auf folgende Weise. Zu einer kochenden Mischung von concentrirten Lösungen von MonocyanPlatin-Kalium und essigsaurem Blei setzt man allmälig 1 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und lässt die Flüssigkeit erkalten, wo sich prächtig mennigrothe Krystalle, oft 2 Zoll lange Nadeln, absetzen; diese werden in gewöhnlicher Weise gereinigt. Ihre Körperfarbe ist hell mennigroth, die Oberflächenfarbe lasurblau; die Farbenpracht soll bei keinem SesquicyanPlatin-Salze, das Magnesiumsalz etwa ausgenommen, ausgezeichneter sein. Die Krystalle enthalten 5 Aequiv. Wasser, von welchem bei 40° 1 Aequiv. fortgeht; dabei nehmen sie eine zinnoberrothe Farbe an und werden bei 50 bis 60° tief kirschroth und zeigen dabei grauen Metallschimmer. Bei weiterem Erhitzen wird das Salz schön fleischroth, bei 200° endlich fast ganz weiss, unter Abgabe des ganzen Wassers. Aetzende und kohlensaure Alkalien zersetzen das Salz unter Abscheidung des Bleis.

Unsere Kenntniss von den übrigen SesquicyanPlatinSalzen ist auf folgende wenige Beobachtungen beschränkt.

Das Kaliumsalz giebt mit *Silber*solution einen weissen Niederschlag,
mit *Quecksilbermonoxyd*Nitrat einen gleichen,
mit *Kupfermonoxydsalzen* einen sehr starken grünblauen Niederschlag.

Das Platinbicyanid hat mit andern Cyaniden, besonders mit dem von Quecksilber, die Eigenschaft gemein, sich auch mit Chloriden zu vereinigen. Man kennt freilich bisjetzt nur zwei Verbindungen der Art, nämlich mit ChlorKalium und ChlorWasserstoffAmmoniak, welche beide durch Behandlung der resp. SesquicyanPlatinSalze mit verdünnter Salpetersalzsäure erhalten werden. Beim Abdampfen im Wasserbade krystallisiren dieselben und können mehrmals umkrystallisirt werden, ohne sich zu verändern.

Durch schwaches Erhitzen des Kaliumsalzes wird das Bicyanid des Platins zunächst in Monocyanid umgewandelt, was keine Anziehung zum Kaliumchlorid zu haben scheint, bei stärkerem Erhitzen wird das Platin rein abgeschieden. Die AmmoniakVerbindung verliert beim vorsichtigen Erhitzen ChlorWasserstoffAmmoniak und Cyan und hinterlässt gelbes MonocyanPlatin. In wässriger Auflösung wird das Kaliumsalz durch verschiedene reducirende Körper, Zink, schweflige Säure, Ammoniak, erst in das SesquicyanPlatinKalium und dieses dann in MonocyanPlatinKalium umgewandelt. Auf die AmmoniakVerbindung hat man blos Ammoniak einwirken lassen; diese Einwirkung ist der auf die KaliumVerbindung völlig analog.

Die krystallisirte Verbindung von *Kalium*, $KaCl + PtCy_2 + 2HO$, enthält 7,86% Wasser; die *Ammoniak*Verbindung muss die nämliche Menge HydratoidWasser enthalten, da sie mit der KaliumVerbindung gleich krystallisirt; die Formen sind triklinoëdrisch. Die Krystalle verwittern rasch an der Luft und das Wasser entweicht schon bei gelinder Wärme vollständig. Die Salze lösen sich leicht in Wasser. Ueber die Farbe ist nichts angegeben.

Gerhardt (Giessn. Jahresb. 1850. S. 360) hat die Formeln für diese ungleichnamigen Salze in ähnlicher Weise verändert, wie Beuther die analogen Verbindungen des CyanQuecksilbers mit verschiedenen Chloriden, Bromiden und Jodiden (s. S. 59), nämlich zu $(2KaCy + PtCy_2) + PtCl_2 + 4HO$. In Analogie hiermit wandelt Gerhardt die Formel $2RCy + Pt_2Cy_3$ in $(2RCy + PtCy_2) + PtCy$ um.

Cyanide von Zirconium, Tantal, Titan, Zinn.

Ueber diese Cyanide ist man noch sehr wenig unterrichtet, und es muss dahingestellt bleiben, ob überall dergleichen möglich sind.

Der einzige Anschein, dass *CyanZirconium* bestehe, könnte in dem Niederschlage gefunden werden, welcher nach Berzelius in einer mit Titansäure gemengten ZirconerdeAuflösung durch MonocyanEisenKalium entsteht; diese Ausfällung der Zirkonerde ist auffällig, da eine reine Auflösung derselben durch die genannte CyanVerbindung nicht verändert und getrübt wird.

CyanTantal ist wohl anzunehmen in dem gelben Niederschlage, welcher nach Wollaston in einer Auflösung der Tantalsäure in doppeltoxalsaurem Kali durch MonocyanEisenKaliumLösung erzeugt wird. Giesst man dieselbe Lösung auf festes ChlorTantal, so verwandelt sich letzteres in eine braungelbe Masse, welche beim Auswaschen und Trocknen dunkelbraun wird und an der Luft sich nicht verändert. Ein solcher Körper entsteht aber nicht, wenn man das Tantalchlorid zuvor mit Wasser anfeuchtet, auch nicht in einer Auflösung von Tantalsäure in Flusssäure. Leitet man über rothglühende Tantalsäure Cyangas, so entsteht nach H. Rose ein braunes Pulver, was Cyantantal neben Stickstofftantal und vieler Kohle enthält.

Was wir über *CyanTitan* wissen, verdanken wir Wöhler's Untersuchungen. Die früher für metallisches Titan gehaltenen kupferfarbenen

Würfel, welche manchmal in Hohöfen sich bilden, bestehen nach Wöhler aus $TiC_2N + 3TiN$, mit etwa 1% Graphit. Sie zeigten in sehr hohen Temperaturen eine schwache Verflüchtigung. In trockner Chlorine erhitzt, erhält man flüssiges Titanchlorid und kleine schwefelgelbe Krystalle, welche aus einer Verbindung von Titanchlorid und Cyanchlorid bestehen. Beim Glühn des Pulvers der Krystalle aus Hohöfen in Wasserdämpfen entwickelt sich Wasserstoffgas, welches an Wasser, durch welches man dieses durchgehen lässt, Ammoniak und CyanWasserstoff abgiebt. Erhitzt man die Krystalle, ohne sie zu pulverisiren, in Wasserdampf, so erhält sich die Form der Würfel, nur sind die Ecken und Kanten etwas abgerundet; die Würfel erweisen sich aber als ein Aggregat von TitansäureKrystallen in der Form des Anatases. Mengt man das Pulver der Krystalle aus Hohöfen mit verschiedenen Oxyden, wie von Blei, Kupfer, Quecksilber oder auch mit chlorsaurem Kali, so findet beim Erhitzen eine ziemlich lebhafte Verbrennung Statt, welche unter Funkensprühen vor sich geht. — Ein Gemeng von Titansäure und trocknem MonocyanEisenKalium länger als eine Stunde lang einer Hitze, bei welcher Nickel schmilzt, in einem verschlossenen Tiegel ausgesetzt, lieferte eine braune, ungeschmolzene, poröse Masse, in welcher man unter dem Mikroskope bei 300maliger Vergrösserung metallisches Eisen wahrnahm und ein Netzwerk von kupferfarbigen, starkglänzenden feinen kurzen Prismen; Wasser zog daraus nur Spuren von CyanKalium aus, concentrirte Salzsäure aber hinterliess ein braunes Pulver, welches ein Gemeng von den kupferfarbigen Prismen und Kohle war und sich ganz wie das Pulver der Krystalle aus Hohöfen verhielt. — Leitet man Cyangas über glühende Titansäure, so erhält man nach H. Rose einen mit Kohle gemengten metallglänzenden Körper, welcher vielleicht nur StickstoffTitan sein dürfte; man erhält einen ganz ähnlichen Körper bei Behandlung von glühender Titansäure in Ammoniakgase.

Titancyanid möchte auch in dem gelbbraunen Niederschlage enthalten sein, welchen MonocyanEisenKalium in einer Auflösung von Titansäure in Salzsäure hervorbringt. Der Niederschlag hält sich ganz wohl an der Luft und lässt sich ziemlich gut auswaschen.

CyanZinn kann vielleicht in den Niederschlägen enthalten sein, welche die Blutlaugensalze in den beiden Auflösungen des Zinns erzeugen.

Cyanide des Goldes.

Die Anziehung des Cyans zum Gold ist nicht gross, und soweit man schätzen kann, nicht stärker als die der rein anorganischen Combustoren. Auch hinsichtlich der Verhältnisse, nach welchen Gold und Cyan sich vereinigen, sieht man im Vergleich mit den andern Combustoren einen Unterschied nicht eintreten: man kennt blos ein Monocyanid und ein Tricyanid; auch hier fehlt eine in der Mitte liegende Stufe.

Directe Anziehung der Elemente ist auch hier nicht versucht worden oder ist nicht vorhanden. Gold vermag Cyan aus dem durch Wärme verflüssigten CyanKalium anzuziehen, offenbar unterstützt durch die Anziehung

des CyanKaliums zum CyanGold. Auch in der wässrigen Auflösung findet diese Anziehung Statt, in der Kälte verhältnissmässig langsam, schneller beim Erhitzen, aber noch rascher, wenn man das Gold zum positiven Pol einer galvanischen Kette macht. Statt des reinen CyanKaliums kann auch gewöhnliches Blutlaugensalz angewandt werden. Hierbei wird Sauerstoff aus der Luft angezogen und so Kaliumoxyd gebildet; die Mitthätigkeit der Luft ist recht deutlich erkennbar, wenn man ein ganzes Stück Gold (Draht, Blech) in die Flüssigkeit so einsenkt, dass ein Theil aus derselben hervorragt; die Auflösung des Goldes erfolgt am raschesten und am stärksten in der obern Schicht der Flüssigkeit, so dass hier eine Trennung des untern Theiles von dem über der Flüssigkeit festgehaltenen Stücke erfolgen kann. Gewöhnlich trägt man das Cyan auf Gold durch doppelte Wahlverwandtschaft über: man bringt ChlorGold mit CyanKalium, -Calcium, -Quecksilber zusammen, oder Goldoxyd, auch Knallgold (goldsaures Ammoniak) mit Cyan-Kalium oder -Wasserstoff. In den meisten der hier aufgeführten Fälle entsteht unter Ausscheidung von Cyan das Monocyanid, was sehr häufig sogleich in weitere Verbindungen eingeht. Bei der Auflösung von Goldtrioxyd in CyanKaliumLösung bildet sich nicht blos Kaliumoxyd, sondern auch nach Himly Cyansäure. Das Goldtricyanid ist ebenfalls nur durch doppelte (kreuzweise) Anziehung darzustellen gewesen: Himly erzeugte diese Verbindung, indem er reines Trichlorid zu einer heissen gesättigten Auflösung von CyanKalium langsam hinzufügte; nach der Formel: $AuCl_3 + 4 KaCy = 3 KaCl, KaCy\,AuCy_3$, gehörten auf 199 Gold 260,8 CyanKalium oder auf 3 Th. Gold 4 Th. CyanKalium. — Die Isolirung des Goldmonocyanids hat, wie auch anderwärts hauptsächlich in einer Zerstörung der Cyanbase bestanden; so wird CyanKalium oder -Calcium durch Säuren oder Quecksilberverbindungen zersetzt; war zur Bildung des CyanGoldes Goldoxyd und CyanWasserstoff benutzt worden, so bildet sich das Monocyanid ohne Weiteres; auch bei Benutzung des CyanQuecksilbers erhält man, wenn nämlich die Mengung der Auflösungen von Goldtrichlorid und CyanQuecksilber zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Wasser oder Weingeist unter Zusatz von ein wenig Salpetersäure ausgezogen wird, ebenfalls ohne Weiteres Goldmonocyanid; endlich entsteht dergleichen beim Erhitzen des TricyanGoldWasserstoffs. Das Goldtricyanid sollte nach Himly auch in ähnlicher Weise sich isoliren lassen, indem man das mit ihm verbundene CyanKalium durch eine Sauerstoffsäure oder durch FluorSiliciumWasserstoff (Kieselflusssäure) zerstörte, oder für dasselbe erst CyanSilber substituirte und letztres durch ChlorWasserstoff zersetzte; allein L. Gmelin hat mit grösster Wahrscheinlichkeit angenommen, dass man hier immer eine Verbindung von CyanWasserstoff mit dem Goldtricyanid vor sich haben möchte.

Die Zersetzbarkeit dieser CyanVerbindungen ist ziemlich gross und zwar grösser im Tricyanid als im Monocyanid; denn jenes geht unter sehr verschiedenen Umständen in dieses zurück. So bei sehr schwachem Erwärmen, auch in wässriger Auflösung; daher auch bei der Darstellung des TricyanGoldWasserstoffs das Abdampfen im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden muss. Salpetersaures Quecksilbersemi- oder Monoxyd veranlasst in der nämlichen Verbindung die gleiche Reduction unter Bildung von CyanQuecksilber; ob diese Reduction des Goldtricyanids auch

in andern Verbindungen, wie mit CyanKalium, Statt habe, ist nicht untersucht. Das MonocyanGold zersetzt sich im Sonnenlichte nur im feuchten Zustande. Beim Erhitzen im abgeschlossenen Raume zerfällt es in die beiden Elemente; nach ältern Angaben (von Proust) sollte Kohlenstoff mit Gold zurückbleiben; so wenig diess die neuern Chemiker bestätigen, so giebt demohngeachtet Himly vom Tricyanide (in dessen Verbindung mit CyanWasserstoff) an, dass es erst Cyan abgebe und dass das nun vorhandene niedrigere Goldcyanid bei weiterem Erhitzen „KohlenstoffGold" hinterlasse. Bei Zutritt der Luft verbrennt das Cyan, wie in andern Verbindungen. Metalle (es werden Kupfer und Silber genannt) scheiden Gold aus, daher zum Theil seine Anwendung zur Vergoldung. Ob Chlor CyanGold angreift, ist nicht bekannt. Kochende Salpetersalzsäure löst es nur sehr langsam auf. Salpetersäure und Salzsäure einzeln verändern das CyanGold gar nicht. Durch kochendes Vitriolöl wird metallisches Gold ausgeschieden, wohl nur wegen der hohen Temperatur, welche die Schwefelsäure bei ihrem Siedepunkte erreicht. SchwefelWasserstoff wirkt auf das CyanGold nicht ein; aber in SchwefelWasserstoffAmmoniak löst sich dasselbe auf und aus dieser Auflösung fällen Säuren SchwefelGold. Aetzkali in concentrirter Auflösung wirkt nur bei Siedhitze auf das CyanGold: es bleibt ein braunes Pulver liegen, während in der Flüssigkeit MonocyanGoldKalium sich vorfindet; der braune Rückstand wird für metallisches Gold ausgegeben, könnte aber auch Goldoxyd sein oder enthalten; ist jedoch in diesem Rückstande in der That kein Sauerstoff vorhanden, so könnte der vom Kalium verdrängte Sauerstoff, wie L. Gmelin meint, zur Bildung von cyansaurem Kali dienen.

Das *Goldmonocyanid* ist ein citrongelbes krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop als regelmässige sechsseitige Tafeln erkennbar, im Sonnenlichte mit verschiedenen Farben spielend, luftbeständig, ohne Geruch und Geschmack. Den meisten Chemikern nach, welche das CyanGold untersuchten, ist dasselbe wasserfrei; Rammelsberg und Figuier müssen also andre Präparate vor sich gehabt haben, da sie statt 88% Gold nur 76 oder 75% gefunden haben.

Das *Goldtricyanid* ist wie gesagt im reinem Zustande noch nicht bekannt.

Beide Cyanide sind mit andern Cyaniden und zwar allein mit solchen von basischer Natur verbindbar, man muss sie also den Säuren unter den Cyaniden hinzurechnen. Die darüber bis jetzt geführten Untersuchungen können jedoch nicht als erschöpfend bezeichnet werden.

Mit *CyanWasserstoff* ist Goldmonocyanid noch nicht in Verbindung gesetzt worden.

Goldtricyanid kennt man aber mit CyanWasserstoff verbunden. Dies ist der Körper, den Himly nur für gewässertes Goldtricyanid gehalten hat. Die Verbindung erfolgt im Augenblicke der Ausscheidung der Elemente, indem man TricyanGoldSilber durch ChlorWasserstoff oder CyanGoldKalium durch FluorSiliciumWasserstoff zersetzt. Die Zerlegung der Verbindung in die beiden Elemente ist bis jetzt nicht vollständig gelungen, obgleich schon bei 50° CyanWasserstoff entwickelt wird; den hier bleibenden Rückstand bezeichnet Himly als ein niedrigeres CyanGold, könnte

aber vielleicht das reine Tricyanid sein, worauf vielleicht das oben schon angegebene verschiedene Verhalten beim Erhitzen hindeuten möchte. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit muss man beim Abdampfen wie gesagt besondre Vorsicht anwenden. Ob TricyanGoldWasserstoff nicht durch mancherlei Monoxyde von Seiten des CyanWasserstoffs zersetzt werden können, ist nicht untersucht.

TricyanGoldWasserstoff, $HCy + AuCy_3$ krystallisirt mit 3 Aequiv. Wasser in grossen farblosen Blättern und Tafeln, welche schon bei 50° in Fluss kommen, an der Luft nicht feucht werden, doch aber in jeder Menge von Wasser und fast ebenso leicht in Weingeist und Aether sich auflösen.

Von den übrigen Verbindungen der beiden GoldCyanide ist wie gesagt nur Weniges bekannt; im Verhältniss noch das Meiste von den MonocyanGoldSalzen.

Das *Goldmonocyanid* verbindet sich sowohl mit *Ammoniak* als auch mit *CyanWasserstoffAmmoniak.* Die erste Verbindung aus der Auflösung des CyanGoldes in heissem Aetzammoniak beim Erkalten in grauen glänzenden Blättchen anschiessend, zersetzt sich nicht blos bei gelindem Erhitzen unter Abgabe des Ammoniaks, sondern auch durch Behandlung mit Chlorwasserstoff. Die andre Verbindung,

MonocyanGoldWasserstoffAmmoniak, $H_3NHCy + AuCy$, ist nicht durch directe Verbindung der Elemente, sondern durch Zersetzung des MonocyanGoldKaliums durch schwefelsaures Ammoniak dargestellt worden; das Kalisulphat sowie das etwa überschüssige schwefelsaure Ammoniak wird durch concentrirten Weingeist entfernt. Das Salz zersetzt sich durch Erhitzen bis etwa 250° in die beiden Elemente, das zurückbleibende Goldcyanid findet sich in der Form der ursprünglichen Verbindung vor.

MonocyanGoldKalium, direct darstellbar und nach den S. 154 angedeuteten Methoden, ist vielerlei Zersetzungen, hauptsächlich von Seiten des Goldcyanids unterworfen; aber das Salz wird auch durch Zerstörung des CyanKaliums zersetzt, so durch Jod (wahrscheinlich auch durch Brom und Chlor), durch Sauerstoffsäuren, durch QuecksilberChlorid; immer ist bei Anwendung von Wärme die Zersetzung unter Ausscheidung des CyanGoldes rascher und vollständiger. Ob das CyanGold nicht auch durch andre Cyanide, wie durch die der Silbergruppe abgeschieden wird, ist, so nahe der Gedanke auch liegt, nicht untersucht.

Das Salz $= KaCy + AuCy$, krystallisirt ohne Wasser in grossen farblosen durchsichtigen Krystallen, nach Himly in rhombischen Octaëdern, wie beim Schwefel zu langen Säulen zusammengewachsen (nach Meillet in weissen perlglänzenden Schuppen, die jedoch auch dem Tricyanidsalze zugehören könnten), ist am Sonnenlichte und an der Luft unveränderlich, schmeckt salzig süsslich, hinterher etwas metallisch, löst sich nach Angaben Verschiedener in 4 bis 7 Th. kalten und in $^1/_2$ bis $^3/_4$ Th. heissen Wassers auf und wird aus dieser Auflösung durch die s. g. Mineralsäuren und durch Weingeist gefällt; in Weingeist ist es um so weniger löslich, je concentrirter dieser ist; in Aether löst es sich auch nicht auf.

Vom *CyanGoldCalcium* ist nichts weiter angegeben, als dass es in der farblosen Flüssigkeit bestehen könne, welche man vor sich hat, wenn man zu Goldauflösung CyanCalcium im Uebermaasse hinzufügt.

Alle übrigen etwaigen MonocyanGoldSalze hat man als Niederschläge dargestellt, welche das entsprechende KaliumSalz in Auflösungen verschiedener Elemente erzeugt. Es entsteht in der Auflösung

von *Eisenmonoxyd*sulphat nach Ittner ein grüner Niederschlag, nach Glassford und Napier ein weisser, welcher mit Salpetersäure sich blau färbt;

von *Manganmonochlorid* eine Anzahl kleiner Krystalle;

von *Zinkoxyd*sulphat ein weisser Niederschlag;

von *Kupfermonoxyd*salze nach Ittner ein gelbgrüner, nach Glassford und Napier ein weisser Niederschlag; ein gelbgrüner entsteht, wenn man SemicyanKupferKalium zu Goldtrichlorid hinzugefügt; aus beiden Niederschlägen ziehen Säuren das Kupfer aus und hinterlassen Goldmonocyanid;

von *Silberoxyd*nitrat ein weisser käsiger Niederschlag, der bei Behandlung mit Ammoniak eine weisse, am Lichte schnell sich dunkel färbende Masse giebt;

von *Quecksilber*nitrat ein gelbweisser Niederschlag;

von *Blei*acetat ein weisser Niederschlag.

Ausserdem hat Ittner angegeben, dass auch in beiden Zinnoxyd-Auflösungen gelbweisse Niederschläge entstehen, die durch ChlorWasserstoff zersetzt werden, unter Entwicklung von CyanWasserstoff werde Zinn aufgelöst und gelbes CyanGold ausgeschieden.

Von *Goldtricyanid* kennt man viel weniger Salze.

Das mit *CyanWasserstoffAmmoniak* ist von Himly durch Digestion von CyanWasserstoffAmmoniak mit GoldtrioxydHydrat dargestellt worden; die erhaltene farblose Flüssigkeit giebt bei vorsichtigem Abdampfen unter Entweichen von viel Ammoniak einen Rückstand mit rostfarbenem Ueberzug von unbekannter Zusammensetzung (man vermuthet jedoch, dass es goldsaures Ammoniak sei); der wässrige Auszug dieses Rückstandes liefert bei freiwilliger Verdampfung grosse farblose vier- und sechsseitige Tafeln, welche bei 100° etwas mehr als 5% Wasser (oder 2 Aequiv. = 5,31%) verlieren, dabei erst rothweiss, dann unter Abgabe von CyanWasserstoffAmmoniak gelbweiss werden und bei hinreichender Erhitzung (bis zum Glühen) einen Rückstand von 58,7% Gold hinterlassen. Andre Zersetzungen sind nicht angegeben. Das Salz ist in Wasser und Weingeist leicht, fast gar nicht in Aether löslich.

Das *TricyanGoldKalium* krystallisirt aus heisser wässriger Auflösung in grossen farblosen Tafeln, in welchen 3,39 bis 3,76% Wasser aufgefunden wurden: nach der Formel $KaCy + AuCy_3 + 1\frac{1}{2} HO$ würden 3,80% vorhanden sein; dieses Wasser reisst sich an der Luft schnell los, die Krystalle verwittern schnell und werden milchweiss; sie verlieren das Wasser sowohl im Vacuum als auch bei Erwärmung bis 100° vollständig. Das trockne Salz schmilzt (bei 100° oder in etwas höherer Temperatur?) zu einer braunen Flüssigkeit und kann unter Abgabe von Cyan zu MonocyanGoldKalium zurückgehen; doch mag auch leicht Gold ausgeschieden werden, in gleicher Weise wie beim Erhitzen des Goldtrichlorids. Metalle scheiden aus diesem Salze Gold aus, am bestimmtesten und häufigsten unter Mitwirkung der Elektricität (daher Anwendung des Salzes zur galvanischen Vergoldung).

Dass auf dieses Salz Chlor einwirke, ist wohl erwähnt, aber man erfährt blos, dass in der Wärme ChlorCyan sich bilde. Säuren scheiden anfangs TricyanGoldWasserstoff aus, was aber später sich verändert. Quecksilbermonochlorid veranlasst keine Aenderung bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber bei Erhitzung, wo Goldmonocyanid fällt.

Das Salz löst sich in Wasser leicht auf, nicht in absolutem Weingeist.

Von andern TricyanGoldSalzen kennt man blos noch das vom *Silber*, was durch Fällung von salpetersaurem Silber mit TricyanGoldKalium als ein weisser käsiger Niederschlag entsteht. Dasselbe wird, wie oben angegeben, durch ChlorWasserstoff zersetzt und so ChlorSilber und TricyanGoldWasserstoff erhalten; es färbt sich im Lichte dunkel, löst sich in Aetzammoniak, nicht in Salpetersäure. Wie Alkalien wirken, ist unbekannt.

In einer GoldtrichloridAuflösung giebt CyanSilberKalium einen gelbweissen Niederschlag von unbekannter Zusammensetzung; L. Gmelin vermuthet, dass derselbe ein Gemeng von TricyanGoldSilber und Chlorsilber sei und stellt für diesen Vorgang folgendes Schema auf: $AuCl_3 + 2\,(KaCyAgCy) = (AgCy\,AuCy_3) + AgCl + 2\,KaCl$.

Ob der gelbliche Niederschlag, welchen TricyanGoldKalium mit salpetersaurem Quecksilbersemioxyd beim Kochen erzeugt, ein TricyanGold-Salz sei, ist nicht angegeben.

Cyanide der Stickstoffgruppe.

Von den Gliedern der Stickstoffgruppe hat man nur Stickstoff und Phosphor mit Cyan zu verbinden versucht. Auf nassem Wege werden alle auflöslichen Cyansalze (cyaneisensaure, -silbersaure, -platinsaure u. s. w.) durch Antimontrichlorid und Wismuthoxydsalze so zersetzt, dass Cyan-Wasserstoff entwickelt und keine Spur einer Uebertragung von Cyan auf Antimon und Wismuth entdeckt wird.

Die Verbindung von *Stickstoff mit Cyan* hat man so zu erhalten versucht, dass man Chlorstickstoff mit CyanKalium in Wechselwirkung gebracht hat. Wird hierbei alles Wasser ausgeschlossen, so entsteht sogleich Verpuffung, wird zuviel Wasser angewandt, so entwickelt sich blos Stickgas: das Stickstoffcyanid soll entstehen, wenn man über dem Stickstoffchlorid eine dünne Schicht von Wasser stehen lässt und dazu tropfenweis eine mässig concentrirte Auflösung von CyanKalium hinzufügt; das Chlorid entfärbt sich und entwickelt unter leisem Knistern rasch Gasblasen, welche das Gefäss bald mit einem dicken weissen Nebel erfüllen. Mit diesem Producte ist weiter kein Versuch angestellt worden, als dass man Phosphor hinzugebracht hat: hierdurch entstand augenblicklich eine feurige Explosion, wobei das Gefäss zerschmettert ward. Diese Angaben Millon's sind zu unvollkommen, als dass man von dem wirklichen Bestehn eines Stickstoffcyanids mit Bestimmtheit sprechen dürfte.

Das Mellon könnte man auch für ein Stickstoffcyanid ansehn; denn $C_6N_4 = N + 3\,C_2N$. Schwerer fügt sich die neuere Formel des Mellons einer solchen Ansicht; denn $C_{18}N_{13} = 4\,N + 9\,C_2N$, welche Umsetzung ebenso wenig mit unsern sonstigen Erfahrungen in der Chemie sich vereinigen lässt, wie die experimentelle Formel selber.

Phosphor verbindet sich nicht direct mit Cyan; wenigstens wirkt es nicht auf tropfbares Cyan ein. Wird aber Phosphor nach Cenedella mit CyanQuecksilber, etwa der vierfachen Menge, in einem verschlossenen Gefässe behutsam erhitzt, so entsteht zwar oft genug eine gefährliche Explosion; es kann aber auch die Einwirkung so ruhig vor sich gehen, dass ein weisser Körper von sehr stechendem Geruch nach Cyan und nach Phosphor, sublimirt, welcher an der Luft grösstentheils verfliegt und in Wasser völlig zu CyanWasserstoff und Phosphorpentoxyd sich auflöst; daher der Körper Pentacyanid sein müsste. — Dieser Körper lässt sich mit einer unbestimmten Menge von Phosphor vereinigen: man erhält so ein gelbweisses Pulver, was sich an der Luft entzündet und mit glänzender grünweisser Flamme verpufft, Geruch nach Phosphor und Cyan ausstossend; mit Wasser kocht es auf, scheidet feinvertheilten Phosphor aus und giebt eine Flüssigkeit, welche Phosphorsäure, aber der Angabe nach nur Spuren von CyanWasserstoff enthält; Kalium hingegen vereinigt sich damit ohne besondre Erscheinung und giebt eine Masse, welche mit Wasser unter PhosphorWasserstoffentwicklung phosphorsaures Kali und CyanKalium liefert.

Verbindungen des Cyans mit Combustoren.

Allgemeines.

Die Anziehung des Cyans zu den Combustoren ist nicht sehr stark und wird durch die Anziehung der einzelnen Elemente des Cyans und hauptsächlich des Kohlenstoffs, bisweilen merklich abgeändert. Ein Fluorid kennt man noch nicht. Mit Chlor, Brom und Iod scheint nur ein einziges Verhältniss zu bestehen (das Chlorid kennt man in drei verschiedenen Formen) und den Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel wird zur Zeit auch nur ein einziges Verhältniss angenommen, obgleich einige Erfahrungen mehre Oxyde und besonders mehre Sulphide vermuthen lassen. Selen ist, soweit die Versuche reichen, ganz analog dem Schwefel, mit Cyan verbindbar, jedoch kennt man bis jetzt nur ein einziges Verhältniss. Tellur hat man aber noch nicht damit vereinigen können.

Wohl nirgends geht die Verbindung der Combustoren mit dem Cyan direct, wie man zu sagen pflegt, vor sich, weder in gewöhnlicher oder in höherer Temperatur; doch scheinen nicht überall die nöthigen Versuche angestellt zu sein. In der Regel entstehen die Verbrennungsproducte des Cyans auf die Art, dass man den resp. Combustor auf ein Cyanid einwirken lässt; hier verändert sich dem stärkeren Combustor gegenüber der Charakter des Cyans und die Verbrennung dieses zusammengesetzten Körpers geht unter solchen Umständen leicht vor sich. So vereinigt sich Cyan nicht mit Iod, wenn beide im isolirten Zustande zusammenkommen; dahingegen die Vereinigung leicht erfolgt, wenn Iod mit den Cyaniden von Kalium, von Silber und von Quecksilber erhitzt wird. Cyansulphid bildet sich leicht bei Einwirkung von Schwefel auf CyanKalium, Cyan kann mit Sauerstoff nicht direct in Verbindung treten und wenn der Sauerstoff durch Electricität, Wärme oder Platinpräparate so zu sagen in Thätigkeit gebracht wird, so verbrennt entweder der Kohlenstoff allein oder es verbrennen beide Elemente des Cyans; erhitzt man aber CyanKalium mit freiem Sauerstoff oder auch selbst mit einigen Sauerstoffverbindungen (z. B. Bleimonoxyd), so bildet sich Cyanoxyd. Welchen Antheil an der angegebenen Bildung von Cyan-Sulphid und -Oxyd die immer mit erfolgende Verbrennung des Kaliums äussere, lässt sich kaum bestimmen. Die Darstellung der höhern Oxydations- oder Schwefelungs-Stufen kann man hier um so mehr übergehen, als eines Theils die Existenz derselben vielfach bezweifelt wird, anderen Theils ein so verwickeltes Spiel verschiedener Verwandtschaften bei ihrer Entstehung thätig ist, dass ohne Eingehen in eine Menge von Einzelheiten, was hier noch

gar nicht beabsichtigt wird, die Sache kaum klar sich vorstellen lässt. Besonders aus dem letztern Grunde wird man nicht erwarten, dass alle Methoden, nach welchen die Verbindungen des Cyans mit den Combustoren hergestellt worden sind, hier im Allgemeinen besprochen werden sollten.

Die Zersetzungen der Verbrennungsproducte des Cyans sind sehr vielfältig und vielfältiger, als die der Verbrennungsproducte einfacher Elemente, da bisweilen ausser den Anziehungen des Cyans noch die der Elemente des Cyans in Thätigkeit kommen. Manche dieser Verbrennungsproducte sind ausser Verbindung mit ponderablen Körpern noch gar nicht bekannt und einige erleiden nach der gewöhnlichen Vorstellungsweise durch blosse Umstellung der kleinsten Theilchen eigenthümliche Veränderungen, wie sie in der anorganischen Natur kaum deutlicher vorkommen, wenn sie hier nicht hauptsächlich in den Polymorphien sich aussprechen.

Ein Zerfallen dieser Verbindungen in die nächsten Elemente ist weder durch Electricität noch durch Wärme möglich gewesen. Ein durch Wärme herbeigeführtes Zerfallen in die nächsten Elemente könnte man höchstens beim Iodid vermuthen, da Wöhler angiebt, es werde beim Hindurchleiten des Iodids durch eine glühende Röhre Iod frei. Die Wärme führt unter Umständen bei den Oxyden und bei den Sulphiden eine Zersetzung des Cyans und eine Verbrennung des Kohlenstoffs herbei.

Ponderable Körper zersetzen wohl immer die Verbrennungsproducte des Cyans in gleicher Weise und unter gleichen Umständen, wie die Verbrennungsproducte der einfachen Elemente.

Das Monoxyd, was in Verbindung mit wenig Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur sich rasch verändert, in Verbindung mit Kali aber selbst hohe Temperaturen ohne Verändrung erträgt, giebt in dieser Verbindung den Sauerstoff an Wasserstoff und an Kohle beim Glühen ab und in gleicher Weise wirken auch andre verbrennliche Elemente, wie Kalium, Eisen; selbst der Schwefel entzieht dem Cyanoxyde den Sauerstoff. Die Nebenwirkungen bei allen diesen Reductionen des Cyanoxyds mögen hier übergangen werden, wenn auch nicht zu leugnen ist, dass es bisweilen den Anschein habe, als erleichterten diese Nebenreactionen die Reduction des Cyanoxyds. Sind bei den angegebenen Zersetzungen des bezeichneten Cyanoxyds (von den andern Oxyden muss jetzt abgesehen werden) wahrscheinlich mehrfache Verwandtschaften thätig, so lassen sich solche nicht leugnen, wenn zusammengesetzte Körper auf das Cyanoxyd wirken.

Die auffallendste Zersetzung dieser Art bewirkt das Wasser, womit das s. g. freie und an die Alkalien gebundene Cyanmonoxyd Ammoniak und Kohlensäure liefert ($C_2NO + 3\,HO = H_3N + 2\,CO_2$). Von den andern Verbrennungsproducten des Wasserstoffs ist blos das Chlorid und das Sulphid angewandt worden; die angestellten Untersuchungen hellen die hier Statt findenden Vorgänge nicht ganz auf.

Ob die Verbindungen des Cyans mit Chlor, Brom und Iod durch Wasserstoff zersetzt werden, weiss man nicht. Durch Phosphor und Antimon ist die Zersetzung, wo sie probirt worden (beim Bromid und Iodid) möglich, wahrscheinlich wird sie es auch durch Arsen sein: (Chlor), Brom und Iod werden von den genannten verbrennlichen Körpern angezogen und das Cyan ausgestossen. Kalium zersetzt das Chlorid und man könnte meinen,

es entstände 1 Aequiv. ChlorKalium und 1 Aequiv. CyanKalium. Chlorcyan, mit Sauerstoffgas gemengt, verpufft durch einen electrischen Funken nicht, wohl aber nach Zusatz von Wasserstoffgas: dann entsteht eine heftige Verpuffung mit blau weissem Lichte; nach dem weissen Nebel, welcher sich bildet, sollte man meinen, dass sich nicht blos Kohlensäure und Stickstoff aus dem Cyan erzeuge. — Ebenso wie beim Cyanmonoxyd wirkt auch hier das Wasser zersetzend; ausdrücklich wird diese beim Bromid von Löwig angegeben. Diese Wasserzersetzung wird durch schweflige Säure etwas modificirt. Unter den andern Verbrennungsproducten des Wasserstoffs hat man nur das Sulphid wenigstens auf das IodCyan versucht; auch hier zeigt sich unter Wasser eine andre Reaction.

Starke basische Oxyde (Kali ist immer angewandt worden!) dürften wohl zunächst mit den letztgenannten Verbrennungsproducten des Cyans einen einfachen Austausch der Bestandtheile eingehen. Aber es können auch die Pentoxyde der hier vorhandenen Combustoren entstehen, wenigstens aus dem Bromid und Iodid: $3\,C_2NBr,\ 6\,KaO = 3\,KaCy,\ 2\,KaBr,\ KaO\,BrO_5$. Von andern basischen Oxyden ist nur noch Eisenmonoxyd angewandt worden, womit CyanEisen und Eisensesquioxyd sich zu bilden scheint. Versetzt man alle drei Verbrennungsproducte des Cyans mit Eisenvitriol und dann mit Aetzkali und darauf mit einer Säure, so erhält man einen grünen Niederschlag; wendet man beim Chlorid und Bromid das Aetzkali vor dem Eisenvitriole an, so tritt diese Reaction nicht ein, wohl aber auch beim Iodid.

Das Cyan-Monosulphid ist, wie gesagt, ausser Verbindung mit ponderablen Körpern ebenso wenig bekannt, wie das Monoxyd. Es zersetzt sich in verschiedenen Verbindungen mit verschiedener Leichtigkeit, in den auflöslichen leichter als in den unlöslichen und auch hier kommen die Bestandtheile des Wassers gar sehr mit ins Spiel. Andre ponderable Körper wirken im Allgemeinen analog wie auf das Monoxyd.

Betrachtung der Verbrennungsproducte des Cyans im Besonderen.

Die Verbindungen des Cyans mit Sauerstoff.

Mit hinreichender Bestimmtheit kann man etwa zwei SauerstoffVerbindungen des Cyans unterscheiden. Eine dritte Verbindung unterscheidet sich von der ersten durch einen Antheil von Wasser oder dessen Bestandtheilen und geht sehr leicht in dieselbe über und soll daher, da die Sache doch noch nicht allgemein unzweifelhaft ist, sogleich hier abgehandelt werden. Es giebt zwar wenigstens noch zwei Körper, welche man für Oxyde angesehen hat; allein man wird leicht zugeben, diese treten gegen die drei ersten ziemlich zurück, theils wegen ihrer geringen Wichtigkeit, theils wegen der Beschränktheit ihrer bisherigen Behandlung; diese beiden mögen daher gelegentlich oder anhangsweise besprochen werden.

Die beiden Sauerstoffverbindungen des Cyans, wie sie hier angenommen werden, sind ausgesprochene Säuren und führen den Namen *Cyansäure* und

Knallsäure; ihre Silber- und Quecksilber-Salze haben zwar gleiche procentische Zusammensetzung, aber eine Ueberführung dieser beiden Oxyde in einander ist bis jetzt kaum möglich gewesen; höchstens kann Cyansäure aus Knallsäure entstehen. Zur Bildung der Knallsäure hat bis jetzt überhaupt fertiges Cyan in irgend einer vermutheten oder nachgewiesenen Verbindung nicht gedient. Ihre Entstehung ist eine ganz eigenthümliche und es findet dabei ein Zusammenspiel so vieler einzelner chemischer Anziehungen Statt, wie kaum irgendwo anders: sie entsteht bei Erhitzung von Weingeist und den sauren salpetersauren Auflösungen von Silber oder Quecksilber: die vom Verf. festgehaltene Idee von ihrer Zusammensetzung ist ebenso wenig sicher wie jedwede andre.

Keine von diesen Säuren ist abgesondert von wägbaren Körpern darzustellen gewesen. Es findet aber noch ein beträchtlicher Unterschied Statt zwischen den beiden Cyanoxyden: Cyansäure kann die Verbindung mit den stärkern Basen aufgeben, kommt dann noch mit Wasser vereinigt vor und heisst in diesem Zustande herkömmlich *frei;* die Knallsäure hingegen ist ohne ein Element der Silbergruppe (Ag, Hg, Cu, Zc), vielleicht auch Eisen, Nickel, Kalium noch nicht erhalten worden. Am allerweitesten gehen aber diese beiden Säuren auseinander in ihrem Verhalten im Feuer: während die erste Säure in ihren Verbindungen mit Silberoxyd, sich fast ruhig und ganz gefahrlos zersetzt, erfolgt beim Erhitzen der knallsauren Verbindungen eine im Verhältniss zur Masse ausserordentlich starke Explosion, selbst in ganz offenen Gefässen, ebenso durch Electricität und durch Schlag oder Stoss oder durch Reibung; daher ist sie eben *Knall*säure genannt worden.

I. Monoxyd, Cyansäure.

Das Monoxyd kann wie gesagt nicht direct aus den Elementen sich bilden: immer ist wenigstens noch eine zweite Verwandtschaft nothwendig, nämlich eine solche von Seiten einer Basis. So entsteht das Oxyd, die Säure, wenn CyanKalium an der Luft erhitzt wird, wenn man es mit Bleioxyd und andern Oxyden zusammenschmilzt, auch beim Erhitzen mit Manganbioxyd und mit salpetersaurem Kali; letzte beiden Oxydationsmittel hat man früher immer mit CyanEisenKalium angewandt; das Bleioxyd giebt mit letzterem ein gleich gutes Resultat. Wie diese Oxyde, wirkt auch eine grosse Menge anderer Oxyde auf das Kaliumcyanid. Auf dieselbe Weise, wie die Oxydation des Chlors, Broms und Iods ermöglicht oder erleichtert wird, kann man auch die des Cyans herbeiführen: Cyan in freiem Zustande (auch an Quecksilber gebunden) mit trocknem kohlensaurem Kali erhitzt oxydirt sich theilweis zu Cyanmonoxyd; dasselbe Oxyd wird auch erzeugt, wenn Cyangas bis zur Sättigung in Aetzkalilauge eingeleitet wird. Bei der nahen Beziehung, in welcher Harnstoff theils zu cyansaurem Ammoniak, theils zu Harnsäure steht, waren die zuerst von Liebig und Wöhler angestellten Versuche von grossem Interesse, Cyansäure aus diesen Körpern zu gewinnen. Harnstoff zerfällt mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd beim Abdampfen in cyansaures Silberoxyd und salpetersaures Ammoniak. C. Weltzien hat das Cyansäurehydrat aus Harnstoff bei Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure entstehen sehen; man erwärmt das Gemeng in einem Kölbchen und leitet die flüchtigen Producte durch stark abgekühlte

Uförmige Röhren, bei 40° tritt die Reaction ein, während welcher die Temperatur bis 150° steigt; in der ersten Uförmigen Röhre condensirt sich Cyansäure-Hydrat, in der zweiten Ammelid ($H_9C_{12}N_9O_6$); ausserdem entwickelt sich eine gewisse Quantität Kohlensäure; bei der Phosphorsäure findet man das Ammoniak (Ann. d. Ch. u. Ph. CVII. 219 ff.). Bei trockner Destillation von harnsaurem Quecksilberoxyd erscheint CyansäureHydrat neben andern Zersetzungsproducten. Ausser einigen andern, hier zu übergehenden Gelegenheiten, bei welchem die Vereinigung von Cyan und Sauerstoff zu Cyansäure Statt findet, soll nur noch die Umwandlung der Cyanursäure in Cyansäure angeführt werden; dieselbe kann man durch Erhitzung bis zum anfangenden Glühen bewirken; sie soll nach Pelouze in Gegenwart von salpetersaurem Ammoniak bei viel niedrigerer Hitze vor sich gehen; Baeyer hat zur Darstellung der Cyansäure aus Cyanursäure empfohlen, letztere nicht in einer Retorte, sondern in einer rechtwinklich gebogenen Röhre zu erhitzen und zwar so, dass auch das Knie der Röhre mit erhitzt wird; man fängt die Erhitzung vom Knie her an und vermeidet dadurch am besten die Bildung von Cyamelid, besonders aber, wenn man langsam einen Strom von Kohlensäure durch die Röhre hindurchleitet. Durch hinreichend starke Abkühlung des sich bildenden Dampfes von CyansäureHydrat erhält man eine dünne farblose Flüssigkeit von einem starken stechenden Geruch, fast wie von Essig und von Schwefelbioxyd; ihr Dampf reizt die Augen zu Thränen und bewirkt an den Händen heftiges Beissen; ein Tropfen der Flüssigkeit erzeugt auf der Haut sogleich heftigen Schmerz und eine Brandblase.

Aus den Verbindungen mit den Basen lässt sich die Säure kaum erhalten: sie besteht bei Gegenwart von 1 Aequiv. Wasser und von etwas grösseren Antheilen nur auf kurze Zeit, indem sie wie angegeben dann schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt (C_2NO, $3\,HO = H_3N$, $2\,CO_2$). Versetzt man eine concentrirte Auflösung von cyansaurem Alkali mit einer Sauerstoffsäure oder übergiesst man ein festes Salz mit einer solchen Säure in nicht gar zu concentrirtem Zustande, so bemerkt man in der Regel im ersten Augenblicke den Geruch des freigewordenen Cyanmonoxyds: diess findet um so weniger Statt, je höher die herrschende Temperatur ist und je weniger das Wasser beträgt. Nur nach folgender Art und Weise ist, der Angabe nach, aus einem Cyanate das oben beschriebene Hydrat noch zu erhalten, dass man nämlich trocknes Chlorwasserstoffgas auf trocknes cyansaures Silberoxyd einwirken lässt (HCl, $AgO\,C_2NO = AgCl$, HOC_2NO), wobei man ein Uebermaass des erstern zu vermeiden hat, da sonst das CyansäureHydrat eine anderweite Veränderung erleidet. (Es soll nämlich Salmiak und kohlensaures Gas entstehen; letzteres kann sich schwerlich bilden, denn HOC_2NO giebt mit $3\,HCl$ wohl $H_3N\,HCl$, aber es bleiben 2 C, 2 O und 2 Cl, also möglicher Weise 2 Aequiv. Phosgengas, was bekanntlich erst bei Zutritt von Wasser Kohlensäure liefert.) Jene Angabe ist mit einer andern von Wöhler kaum in Uebereinstimmung zu bringen, nämlich dass bei gleicher Behandlung von trocknem cyansauren Kali mit ChlorWasserstoffgas eine chemische Verbindung des CyansäureHydrats mit Chlorwasserstoff entstehen könne, freilich nur dann, wenn das cyansaure Kali hinreichend kühl erhalten wird: das hier entstehende Product, durch hinreichende Abkühlung verdichtet, hat ziemlich

gleiches äusseres Verhalten mit dem reinen CyansäureHydrat und es scheint daher leicht eine Täuschung möglich.

Eigenthümlich ist die Verändrung, welche das nach der ersten Weise gewonnene CyansäureHydrat sehr rasch erleidet. „Nimmt man das Gefäss, in welchem man es condensirt hat, aus der Kältemischung heraus, so wird die Säure, so wie sie die gewöhnliche Temperatur anzunehmen anfängt, trübe, milchig, kommt ins Kochen, verdickt sich breiartig, erwärmt sich bedeutend von sich selbst und es entstehen nun in der breiartigen Masse hintereinander so heftige Explosionen, dass sie herumgeschleudert wird und man jeden Augenblick das Zerspringen des Gefässes zu befürchten hat. Hierzu ist weder Luft noch Wärme nöthig und kaum 5 Minuten Zeit. Bei 0° in einem verschlossenen Glase sich selbst überlassen, war sie nach 1 Stunde in eine vollkommen trockne, sehr harte, schneeweisse Masse verwandelt, vom Volum der Säure, nicht krystallisirt, am Glase emailartig und ohne Spur einer Gasentwicklung. — Ebenso verhielt sie sich auch unter vermehrtem Drucke, in einer zugeblasenen Glasröhre. — Bei dieser Verändrung bildet sich kein andres Product“, was auch aus der Elementarzusammensetzung zu ersehen ist: 0,165 Grm. lieferten 86 CC Kohlensäure bei 0° und 28″ Luftdruck gemessen, d. i. 0,17006 Grm. = 0,10049 Cyan = 60,9%, oder gerade so viel als das unveränderte CyansäureHydrat enthalten müsste (die übrigen damit angestellten Analysen geben ein bei Weitem nicht so genaues Resultat!).

Diese weisse, geruchlose Substanz, welche auch die gleiche procentische Zusammensetzung besitzt wie die Cyanursäure, wurde von Liebig und Wöhler anfangs *unlösliche Cyanursäure* genannt. Für Cyanursäure konnte die Substanz angesehen werden, besonders nach dem Verhalten gegen Aetzkali, in dessen Auflösung sie ziemlich leicht und ohne Entwicklung von Ammoniak verschwindet; beim Abdampfen wird zwar allerdings Ammoniak ausgegeben (was auf Cyansäure hindeutete), endlich aber schiesst cyanursaures Kali an. — Bei der trocknen Destillation verhält sich die Substanz ebenfalls wie Cyanursäure. — Sie ist in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich und wird selbst von kochender Salpetersalzsäure nicht zersetzt oder verändert, worin sie von der Cyanursäure wieder etwas abweicht. — In Aetzammoniak löst sie sich auf.

In Wasser ist diese Substanz keineswegs ganz unlöslich, da ein kleiner Theil davon bei längerem Kochen allerdings in Auflösung übergeht, beim Erkalten aber in Flocken sich wieder abscheidet; hierbei hat sie 31% Wasser aufgenommen, was sie bei 100° wieder vollständig abgiebt; es macht ziemlich genau 2 Aequiv. aus und man kann wohl sagen, dass nicht die reine Substanz, sondern deren Hydrat vom Wasser aufgenommen werde. Von der Cyanursäure weicht sie ferner in ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure ab, durch welche sie beim Erhitzen sogleich vollständig zersetzt wird: es entbindet sich Kohlensäure und mit der Schwefelsäure findet sich Ammoniak verbunden vor; diess ist ganz das Verhalten der Cyansäure oder deren Salze. Wegen dieser Eigenthümlichkeit hat Liebig später für diese Substanz einen andern Namen gebraucht, nämlich *Cyamelid*, dessen Abstammung unbekannt ist. Man könnte meinen, der Körper wäre ein Imid von Kohlensäure, nämlich $= H_3N + 2\,CO_2 - 2\,HO$; ein Oximid anzu-

nehmen, ist unzulässig, weil bekanntlich der Charakter der Imide und Amide darin liegt, dass sie, von den Ammoniaksalzen der betreffenden Säuren durch ein Minus von 2 oder 1 Aequiv. Wasser verschieden, unter Aufnahme dieses Wassers Ammoniak und die zugehörige Säure entstehen lassen. Berzelius scheint den Körper für den „Paarling" des Ammoniaks im Harnstoff zu halten; allerdings ist $H_4C_2N_2O_2$ — H_3N = HC_2NO_2; und diesen Paarling stellt Berzelius als das Oxyd des hypothetischen Radicals „Urèn" vor, = HC_2N + 2 O, ohne weiteren positiven Beweis.

Das Cyamelid entsteht nicht blos aus dem dargestellten Cyansäure-Hydrate, wie beschrieben; man kennt noch andre Bildungsweisen. Es ist oben die Einwirkung des ChlorWasserstoffs auf cyansaures Kali bei niederen Temperaturen erwähnt worden; lässt man bei dieser Reaction die Temperatur steigen oder wendet man gar sogleich gelinde Wärme dabei an, so kann sich alle Cyansäure in Cyamelid verwandeln, welches beim erzeugten ChlorKalium zurückbleibt. Zerreibt man cyansaures Kali mit rauchender Salpetersäure oder Schwefelsäure, mit concentrirter Essigsäure oder Salzsäure, mit krystallisirter Oxal- oder Weinsäure, so entsteht besonders bei gelindem Erhitzen ein Gemeng des resp. Kalisalzes oder ChlorKaliums mit dem Cyamelid, welches letzteres bei Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt; CyansäureHydrat lässt sich nur wenig in allem Anfange durch den Geruch wahrnehmen.

So leicht die Cyansäure „im freien Zustande" den beigebrachten Angaben nach sich verändert und zersetzt, dort ohne, hier mit gleichzeitiger Zersetzung von Wasser, so ist es doch möglich, sie gerade mit Wasser für etwas längere Zeit unzersetzt zu erhalten. Diess wird so bewirkt, dass man den Dampf des CyansäureHydrates zu Eis oder eiskaltem Wasser leitet und durch gehörige Abkühlung die Temperatur der Flüssigkeit so viel als möglich bei 0° erhält; das Eis schmilzt bei Absorption des Dampfes. Die helle, klare Flüssigkeit widersteht um so besser und länger der Zerstörung, je weniger sie Cyansäure erhält und je gleichmässiger die Temperatur bei 0° erhalten wird. Sie riecht im Verhältniss der Menge von Säure mehr oder minder durchdringend nach derselben, reagirt und schmeckt sauer und zersetzt sich leicht und schnell in geradem Verhältnisse mit der Hebung der Temperatur: die Producte sind die angegebenen: H_3N + 2 CO_2. Stärkere Säuren sollen wegen Anziehung zum Ammoniak die Zersetzung begünstigen.

Die oben schon einmal erwähnte Verbindung von CyansäureHydrat mit ChlorWasserstoff, aus gleichen Aequiv. bestehend = C_2NO + HO + HCl, ist wasserhell und raucht an der Luft sehr stark; sie riecht nach den nächsten Bestandtheilen und hält sich bei 0° in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit unverändert; ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur dauert die vollständige Umwandlung in eine weisse Masse mehre Tage lang; letztere besteht aus ChlorWasserstoffAmmoniak und Cyamelid; hierbei muss ChlorWasserstoff frei werden und Phosgengas oder eine andre Verbindung der Elemente dieses Gases entstehen, wie schon oben angegeben. Bei Erwärmung an der Luft entweicht der ChlorWasserstoff und das CyansäureHydrat wandelt sich in Cyamelid um. Wasser wirkt äusserst heftig auf die Verbindung, die Producte sind die erwähnten. Bei der heftigen Einwirkung des Weingeistes auf die Verbindung entsteht ein Körper nach der Formel

zusammengesetzt: $H_5C_4O + H_3C_4N_2O_5$, Wöhler's CyanursäureAether; ChlorWasserstoff soll frei austreten.

Dass das Cyanmonoxyd mit Basen verbindbar ist, zeigt der gewöhnliche Name Cyan*säure* deutlich an. Eigenschaften der *cyansauren Salze* sind in andrer Beziehung schon angeführt; als diejenigen, welche sie kenntlich machen, kann man bezeichnen den eigenthümlichen Geruch der Säure, welcher sich auf Zusatz von geruchlosen Säuren entwickelt und die leichte Zersetzung der freien oder an Kali (Natron) gebundenen Säure besonders in mässiger Temperatur zu Ammoniak und Kohlensäure bei Zutritt von Wasser. Einige dieser Salze halten eine sehr hohe Temperatur aus, ohne Zersetzung.

Die Eigenschaften der einzelnen cyansauren Salze, soweit man sie kennt, sind etwa folgende:

Cyansaures Ammoniak ist im festen Zustande nur so zu erhalten, dass man CyansäureHydrat mit trocknem Ammoniakgas zusammenkommen lässt. Strömt das erstere in Dampfform in letzterem aus, so bildet sich unter WärmeEntwicklung ein dicker Nebel, welcher sich zu einer fein krystallinischen, sehr voluminösen wolligen Masse verdichtet. Lässt man beide Körper in einem trocknen Kolben nebeneinander austreten, so schlägt sich ein schneeweisses Pulver nieder und an der Mündung der Röhre, aus welcher die Säure ausströmt, setzt sich die Verbindung als Wolle an, welche durch die hierbei freiwerdende Wärme zu Tropfen zusammenschmilzt. Das cyansaure Ammoniak hält sich unter Abschluss der Luft über 8 Tage lang unverändert, in Berührung aber mit der Luft wird, wahrscheinlich unter Anziehung von Wasser, Ammoniak entwickelt, Harnstoff erzeugt und wohl immer auch Cyamelid. Das Salz ist leicht in Wasser auflöslich, und eine gleiche Auflösung erhält man, wenn cyansaures Blei mit Aetzammoniak oder cyansaures Silberoxyd mit SalmiakAuflösung bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt wird. In der noch frischen Auflösung ist sowohl Ammoniak als Cyansäure noch bestimmt nachweisbar und dieselbe giebt auch mit Blei- und SilberAuflösung die Niederschläge, welche mit andern auflöslichen Cyanaten entstehen. Lässt man aber die Lösung des Ammoniaksalzes längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder dampft sie bei ganz gelinder Wärme ab, so bildet sich Harnstoff, der entweder noch in Auflösung sich vorfindet oder in Krystallen erscheint. Aus Harnstoff bestehen auch die Tropfen, zu welchen das wollförmige Ammoniaksalz bei seiner Bildung zusammenschmilzt. Die Umwandlung des in Wasser aufgelösten cyansauren Ammoniaks in Harnstoff ist immer von einer Entwicklung von „Ammoniak" begleitet und daher meinen Liebig und Wöhler, denen wir die Kenntniss aller dieser Thatsachen verdanken, dass das Salz ein basisches sei; wahrscheinlicher ist jedoch, es werde sich das Salz so verhalten, wie das von Kali unter gleichen Verhältnissen, d. h. es wird ein Theil der Cyansäure mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak verwandelt und es muss dann einfach kohlensaures Ammoniak entstehen; denn H_3NHOC_2NO mit $4\,HO = 2\,(H_3NHO\,CO_2)$. Der Harnstoff giebt in wässriger Auflösung in Silbersalzsolution unmittelbar keinen Niederschlag, aber nach einiger Zeit wird cyansaures Silber als ein Niederschlag gebildet, während in der Flüssigkeit salpetersaures Ammoniak sich vorfindet.

Zum cyansauren Ammoniak verhält sich ein Körper, den Cloez und Cannizaro zuerst dargestellt haben, wie ein Amid und ist daher auch geradezu *Cyanamid* genannt worden, ob er gleich wegen vollständiger Ausscheidung des Sauerstoffs auch *Nitril* heissen könnte. Zu seiner Darstellung dient das erste Chlorcyan, also in ähnlicher Weise, wie z. B. zur Darstellung des Benzamids das Benzoylchlorid: man lässt das gasförmige Chlorcyan zu einer Auflösung von Ammoniak in wasserfreiem Aether treten, wo sich Salmiak und das Cyanamid erzeugen: $2H_3N$, $CyCl = H_3NHCl$, CyH_2N (H_3N, $CyO - HO = H_2C_2N_2$); jener scheidet sich aus, dieses bleibt im Aether aufgelöst und wird durch Verdampfung des Aethers in weissen Krystallen erhalten. An trockner Luft verändert sich der Körper nicht und löst sich in Wasser, Weingeist und Aether auf, in ersteren leicht; beim Abdampfen der wässrigen Auflösung bleibt ein in Wasser fast unlöslicher Rückstand. Dieses neue Product fällt nach J. Haag (Ann. d. Ch. u. Pha. CXXII. 22) zusammen mit dem krystallinischen Niederschlag, welcher in der Wärme aus einer wässrigen Auflösung von Cyanamid auf Zusatz von Ammoniak entsteht. Das Cyanamid verbindet sich mit einigen Säuren zu krystallisirenden Körpern, namentlich mit Salpetersäure; wenig Salpetersäure erzeugt jedoch mit dem Cyanamid in ätherischer Lösung Harnstoff. Durch die Alkalien wird es zersetzt. Das Cyanamid zerfliesst bei 50° und hält sich nun weit unter dieser Temperatur flüssig, wenn es nicht von einem starren Körper berührt wird; ebenso erstarrt es, aber unter starker Wärmeentwicklung bei 150° und ist in *Melamin* umgewandelt. Derselbe Körper entsteht wohl auch beim Abdampfen der wässrigen Auflösung. Das Melamin hat man von Anfang an durch die Formel $H_6C_6N_6$ vorgestellt und wäre hiernach das verdreifachte Cyanamid. Da nun das Melamin mit der Cyanursäure in sofern zusammenhängt, als es bei der Behandlung mit Aetzkali unter Entwicklung von Ammoniak Cyanursäure bildet, so hat man es neuerdings auch als ein Amid betrachtet und den Namen *Cyanuramid* dafür vorgeschlagen (es wäre auch Nitril zu nennen!) oder auch wohl, da es basische Eigenschaften besitzt, *Cyanuramin*.

Neuerlich haben Beilstein und Geuther (Ann. d. Ch. u. Pha. CVIII. 88 ff.) bei Einwirkung des trocknen kohlensauren Gases auf Natriumamid einen weissen, in Wasser und Weingeist ziemlich leicht löslichen Körper erhalten, welcher in seidenglänzenden Prismen anschoss und erst bei 190° zum Schmelzen kam; sie halten denselben nach der Formel $H_2C_2N_2$ zusammengesetzt, obgleich bei der Analyse sich 3% weniger Stickstoff ergab, als die Rechnung erheischt. Als sie das fleischrothe Product der Einwirkung der Kohlensäure auf Natriumamid mit Salpetersäure neutralisirten und die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber versetzten, erhielten sie einen gelben, in Ammoniak schwer löslichen Niederschlag, für welchen sie die Formel $Ag_2C_2N_2$ aufstellten, ob sich gleich auch hier ein Minus von 3% Stickstoff in der Rechnung ergab. (Aus der Auflösung der weissen Krystalle erhielten sie keinen Niederschlag mit Silber!) Trotz dieser auffälligen constanten Differenz schlagen sie doch einen neuen Namen vor, nämlich *Amidan-Wasserstoff;* ihre weissen Krystalle, so wie das freiwillig umgewandelte Cyanamid wollen sie *Param* (Paracyanamid) genannt wissen.

Später sind von Dr. J. Haag (Ann. d. Ch. u. Pha. CXXII. 22) über

das schon oben erwähnte Product der Einwirkung von Ammoniak auf das Cyanamid Versuche veröffentlicht worden. Dasselbe stellt aus kochendem Wasser umkrystallisirt farblose Blättchen dar, bei langsamem Verdunsten der Lösungen durchsichtige farblose Blättchen, meist sehr dünne rhombische Tafeln, bei etwa 205° schmelzend; die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten; über den Schmelzpunkt erhitzt wird Ammoniak entwickelt, in noch höherer Temperatur entweicht Cyan, es entsteht ein krystallinisches Sublimat und der Rückstand wird für Mellon gehalten. Der Körper löst sich in Wasser schwieriger als Cyanamid, leicht in Weingeist, nur sehr wenig in Aether auf. Es wirkt nicht auf Pflanzenfarben. Die Analyse ergab 4,88 H, 28,96 C und 66,31 N, also die nämliche Zusammensetzung wie das Cyanamid und das Melamin. Das Aequivalent konnte aus einer Verbindung mit salpetersaurem Silber abgeleitet werden, welche entsteht, wenn die wässrigen Auflösungen beider Componenten vermischt werden: es bilden sich lange, farblose, seideglänzende Nadeln, welche, da sie nur wenig in kaltem Wasser löslich sind, noch bei einiger Verdünnung entstehen; dagegen lösen sie sich reichlich in heissem Wasser auf, in Salpetersäure äusserst wenig; im Lichte schwärzen sie sich etwas und sind wasserfrei. Da die Analyse 1,9% H, 9,37 C, 42,6 Ag ergab, so wird für diese Krystalle die Formel $AgONO_5 + H_4C_4N_4$ angenommen, woraus sich berechnen 1,67 H, 9,44 C und 42,54% Ag. Hiernach wird der mit salpetersaurem Silber verbundene Körper *Dicyandiamid* genannt ($= 2H_3N + C_4N_2O_2 - 2HO$?). Amid kann der Körper wohl kaum heissen. Noch einen Grund für die Formel $H_4C_4N_4$ findet Haag in einem Producte, in welchem 1 Aequiv. Wasserstoff durch Silber vertreten sein soll, welches entsteht, wenn man die wässrige Auflösung der ersten Silberverbindung, $AgONO_5 + H_4C_4N_4$, mit wenig Ammoniak versetzt: der weisse krystallinische Niederschlag löst sich in viel Ammoniak auf und wird aus dieser Auflösung durch Säuren wieder gefällt, es ist lufttrocken feinkörnig, schwärzt sich am Lichte nicht und enthält kein Wasser. Nach dem gefundenen Silbergehalte, 57,6%, wird die Formel $AgH_3C_4N_4$ aufgestellt, aus welcher jedoch nur 56,5% Silber sich berechnet; sie ist hiernach noch zu wenig begründet.

Von diesem Dicyandiamid wird angegeben, dass es bei Abdampfung einer Lösung in (verdünnten) Säuren sich unter Aufnahme von Wasser in eine neue Basis umwandle, das *Dicyandiamidin*, $H_6C_4N_4O_2$. Die *ChlorWasserstoffVerbindung* (salzsaures Salz) dieser Base schiesst aus einer Lösung von Dicyandiamid in concentrirter Salzsäure beim Verdunsten über Kalk in sehr dünnen, farblosen, durchsichtigen Blättchen an, welche ohne Reaction auf Pflanzenpigmente, in Wasser leicht löslich und nach der Formel $H_6C_4N_4O_2HCl + HO$ zusammengesetzt sind; bei 120° zersetzen sie sich unter Bildung von Salmiak. Mit concentrirter Platinbichlorid-Lösung entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher aus kochendem Wasser in kleinen gelbrothen, büschelförmig vereinigten klinoëdrischen Krystallen anschiesst und nach der Formel $H_6C_4N_4O_2HCl + PtCl_2$ zusammengesetzt ist. — Das *schwefelsaure Dicyandiamidin* wird, wie die salzsaure Verbindung, nur mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, es erscheint in farblosen, starkglänzenden, langen Nadeln, $= H_6C_4N_4O_2HO\,SO_3 + 2HO$; das letzte Wasser entweicht bei 110°. — Das *salpetersaure* Salz ward aus der Ver-

bindung des Dicyandiamids mit salpetersaurem Silber dargestellt, indem aus der wässrigen Auflösung desselben durch Salzsäure das Silber genau ausgefällt ward; beim Abdampfen der klaren Flüssigkeit erschienen kleine, farblose, harte, warzenförmige Krystalle, welche in Wasser sich ziemlich leicht auflösen, ohne Wirkung auf Pflanzenpigmente waren und lufttrocken selbst bei 180° kein Wasser abgaben. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $H_6C_4N_4O_2HONO_5$. — Merkwürdiger Weise entwickelt das Dicyandiamid mit concentrirter Lösung von Oxalsäure selbst schon in der Kälte, mehr noch beim Erwärmen ein Gemeng von gleichen Raumtheilen Kohlenoxyd und Kohlensäure; nach Beendigung dieser Entwicklung schiessen aus der Flüssigkeit entweder kleine harte Körner oder deutlich ausgebildete Krystallblätter an, welchen nach der Oxalsäurebestimmung die Formel $H_6C_4N_4O_2HO\,C_2O_3$ zukommt.

Die von den Säuren abgeschiedene Base (aus dem Sulphate durch kohlensauren Baryt) stellt sich bei möglich grösster Concentration als dickflüssige Masse dar, welche stark alkalisch reagirt, die Haut schlüpfrig macht und bei weiterem Erhitzen Ammoniak entwickelt; absoluter Alkohol bewirkte Abscheidung kleiner, farbloser, perlglänzender, harter Kryställchen, welche in Wasser leicht löslich waren und ihrer Mischung nach der Formel $H_6C_4N_4O_2 + 2\,HO$ entsprachen. — Wird eine wässrige Lösung des salzsauren oder oxalsauren Dicyandiamidins mit sehr wenig Kupferauflösung und etwas Aetznatron versetzt zum Kochen gebracht, so scheidet sich aus der violettgefärbten Flüssigkeit beim Erkalten ein schön rosenrother pulveriger Niederschlag ab, der bis 110° erwärmt, wo er nichts am Gewichte verliert, die in der Formel $CuH_5C_4N_4O_2$ vorgestellte Zusammensetzung besitzt: es wird also für ein Dicyandiamidin angesehen, in welcher 1 Aequiv. Wasserstoff durch Kupfer ersetzt wäre. Es ist auffallend, dass bei dieser Substitution die Basis sich ohne Wasser halten kann.

In Ann. d. Ch. u. Pha. CXXIII. 241 ff. haben Beilstein und Beuther gegen den Namen Dicyandiamid protestirt, der von Haag unter diesem Namen beschriebene Körper sei nichts weiter als ihr „Param", die Umwandlung des Cyanamids in das Dicyandiamid oder Param gehe nicht bloss bei der Verbindung mit Metallen, wie Silber und Kupfer, vor sich, sondern auch bei längerer Aufbewahrung des Cyanamids im trocknen Zustande.

Es giebt noch ein *Chlorcyanamid,* darüber s. das Nöthige unter den Chloriden des Cyans.

Cyansaures Kali lässt sich nach verschiedenen oben schon angegebenen Methoden darstellen; kaum dürfte jetzt eine andre mehr angewandt werden, wenn es sich darum handelt, das Salz leicht, sicher, in grosser Menge und mit den geringsten Kosten zu gewinnen, als nach Liebig's Vorschrift CyanKalium durch Bleioxyd zu oxydiren. Man braucht 3 bis 3½ Mal soviel Bleioxyd als CyanKalium, bringt dieses zuerst in einen hessischen Schmelztiegel zum Fluss und setzt das geschlämmte und scharf getrocknete Bleioxyd in kleinen Portionen dazu; anfangs entsteht ein lebhaftes, rasch vorübergehendes Aufbrausen, später wird das Aufschäumen lästig und man muss lange warten, bis es so gering ist, dass man wagen darf, eine neue Portion von Oxyd einzutragen; wartet man nicht lange genug oder trägt

man eine zu grosse Portion von Oxyd auf einmal ein, so läuft die Masse, auch wenn das ursprünglich eingeschmolzene CyanKalium den Tiegel nur bis zur halben Höhe füllt, sehr leicht über. Zuletzt wird die Masse immer dickflüssiger und sieht gewöhnlich von unzersetztem Bleioxyd gelb aus. Sie wird noch warm aus dem Tiegel genommen, nach Entfernung des metallischen Bleis rasch pulverisirt und mit 80procentigem Weingeist so lange ausgekocht, als beim Abkühlen noch die blättrigen oder schuppigen Krystalle des Salzes in hinreichender Menge zum Vorschein kommen. Um jede Spur von CyanKalium zu entfernen, ist es gut, die rohen ausgepressten Krystalle nochmals in kochendem Weingeist aufzulösen und auskrystallisiren zu lassen.

Das cyansaure Kali ähnelt sehr dem chlorsauren Salze, ist weiss, geruchlos, schmeckt fast wie Salpeter, zerfliesst nach Wöhler an der Luft nicht und schmilzt noch unter der Glühhitze zu einem wasserhellen Liquidum. Weder bei dieser Temperatur noch selbst bei vollem Glühn lässt sich eine Zersetzung bemerken, nur dürfen mehre Elemente (z. B. Eisen, Kohle) oder Wasser nicht dazukommen. Leitet man nach Jacquemin trocknes SchwefelWasserstoffgas über cyansaures Kali bei höherer Temperatur, so bildet sich SchwefelKalium und SchwefelcyanKalium unter Entwicklung von Kohlensäure und SchwefelWasserstoff-Ammoniak: $2 KaOC_2NO + 4 HS = KaS, KaS C_2NS, H_3NHS, 2 CO_2$. Ueber andre Zersetzungen ist oben schon das Bekannte vorgebracht worden. Besser als in wässriger Lösung hält sich das Salz in spirituöser Auflösung; doch tritt beim Abdampfen der Flüssigkeit, besonders wenn ein dünnerer Weingeist angewandt worden war, bei einem gewissen Punkte auch Zersetzung ein. Absoluter Weingeist löst das Salz nicht auf.

Cyansaures Natron krystallisirt nach Wöhler.

Cyansaurer Baryt ist von Berzelius auf zwei verschiedene Weisen erhalten worden. Mischt man concentrirteste Auflösungen von cyansaurem Kali und essigsaurem Baryt mit Weingeist, so schlägt sich Barytcyanat nieder. Cyanursaurer Baryt unter Abschluss der Luft vorsichtig und stark genug erhitzt, verwandelt sich in Cyanat. Dass man ausserdem dasselbe Salz erhalten werde, wenn man CyansäureHydrat durch BarytHydrat sättigt, ist leicht zu vermuthen. — Das Salz krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, ist in Wasser löslich und zersetzt sich beim Abdampfen dieser Lösung, wie es im Allgemeinen schon angegeben ward.

Cyansaurer Kalk ward von Wöhler nur in Auflösung dargestellt und konnte nicht in Krystallen erhalten werden.

Von den *Erden* ist bloss die *Yttria* mit Cyansäure verbunden worden: das wasserfreie Salz ist in Wasser und Weingeist unlöslich.

Von den Elementen der Silbergruppe sind fast überall die Oxyde mit der Cyansäure in Verbindung gesetzt worden, nämlich die Monoxyde von Blei, Silber, Kupfer und und das Semioxyd von Quecksilber.

Cyansaures Bleioxyd, durch Präcipitation mit cyansaurem Kali dargestellt, bildet anfangs eine dicke, weisse Masse, die aber in kurzer Zeit in ein Haufwerk von feinen Nadeln sich umwandelt. Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig in kochendem. Beim Erhitzen verhält sich das Salz verschieden, je nachdem Luft zutritt oder nicht: in letzterm Falle schmilzt der Körper, färbt sich röthlich, vielleicht unter Abgabe von

Cyansäure und verwandelt sich zuletzt in ein grünes Pulver, was wahrscheinlich ein Gemeng von Blei und CyanBlei ist; an der Luft entzündet sich das Salz und giebt unter Funkensprühen leicht metallisches Blei. Sauerstoffsäuren, Chlor- und SchwefelWasserstoff wirken nach den allgemeinen Angaben; wo Cyansäure in Freiheit kommt, verändert sich dieselbe später in angegebener Weise. Kali wandelt den Körper in ein röthlich gelbes Krystallpulver um und nimmt Cyansäure auf.

Cyansaures Silberoxyd entsteht wie das Bleisalz auch bei Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Harnstoff (s. S. 163) und bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver, was sich gegen Wasser wie das Bleisalz verhält. Das Verhalten beim Erhitzen wird verschieden beschrieben; das trockne Salz schwärze sich, schmelze, entzünde sich mit Geräusch, auch in verschlossenen Gefässen und liefere einen bräunlichen Rückstand, der bei weiterem Glühen metallisches Silber und viel Cyangas liefere; es wird aber auch angegeben, das trockne Salz entwickle mit Feuererscheinung und mit Heftigkeit viel Gas, dessen letzte Portionen aus Stickstoff mit mehr als dem doppelten Vol. Kohlensäure besteht; im Rückstande müsste also weniger Kohlenstoff als im Cyan enthalten sein und wirklich erhielt man auf 1 Aequ. Stickstoff nur 8,13 (abs. Th.) Kohlenstoff statt 12,0; man vermuthet demnach Mellon, was auf 1 Aequiv. Stickstoff 9,0 (= $1^1/_2$ Aequiv.) Kohlenstoff enthalten würde (nach der neuen Formel für Mellon $C_{18}N_{13}$, käme auf 1 Aequiv. Stickstoff 8,36 Kohlenstoff, was näher mit 8,13 übereinstimmt!); der Rückstand wird als eine graue, aufgeblähte Masse beschrieben, die an verdünnte Salpetersäure kein Silber abgäbe, an der Luft geglüht Cyangas liefere, aber selbst nach vierstündigem Glühn nicht vollständig löslich in Salpetersäure sich zeige. — Die Einwirkung des freien Sauerstoffs ist nicht genauer beschrieben. Ueber die Einwirkung der Chlorine weiss man auch nichts Bestimmtes; doch ist anzuführen, dass bei Gegenwart von Feuchtigkeit Cyanursäure sich erzeugen *kann;* bei Gegenwart von Wasser werden Chlorsilber, Kohlensäure und Salmiak als Producte genannt; hier müsste Sauerstoff unverbunden bleiben: $AgO\,C_2NO$, 2 Cl, 4 HO = AgCl, H_3NHCl, 2 CO_2, 2 O. Eisen reducirt das Silber aus dem in Wasser aufgeschlämmten Cyanate. Die Einwirkung von ChlorWasserstoff ist oben schon besprochen. Aehnlich wirkt auch SchwefelWasserstoff. Salpetersäure löst unter Zersetzung auf. Kali zieht aus dem Salze die Cyansäure an. CyanKalium bildet CyanSilber und cyansaures Kali. Aetzammoniak löst das Salz leicht auf und man erhält bei freiwilliger Verdampfung grosse durchscheinende Blätter, welche an der Luft unter Verlust von Ammoniak undurchsichtig werden; auch in Wasser erleiden sie die nämliche Verändrung.

Cyansaures QuecksilberSemioxyd, durch Präcipitation erhalten, ist ein weisser Körper, der, gehörig getrocknet, beim Erhitzen CyansäureHydrat nebst KohlenstoffBioxyd und Stickstoff liefert und einen schwarzen aufgeblähten Rückstand lässt. Kali entzieht dem Quecksilbersemioxyde die Cyansäure.

Cyansaures Kupfermonoxyd bildet einen grünbraunen Niederschlag.

Aus der Eisengruppe ist blos *Eisen*, offenbar als Monoxyd, mit Cyansäure in Verbindung gesetzt worden, welches Salz man in der Flüssigkeit anzunehmen hat, die bei Einwirkung von metallischem Eisen auf in Wasser

eingerührtes Silbercyanat sich erzeugt: die Auflösung erleidet äusserst leicht weitere Verändrungen.

Was der braungelbe Niederschlag sein möchte, den cyansaurer Baryt in GoldAuflösung hervorbrachte, lässt sich nicht übersehen.

Erster Zusatz.

Cyanursäure.

Die Säure ward zuerst aus Harnsäure durch trockne Destillation erhalten und daher auch anfangs *Brenzharnsäure* genannt; der jetzt übliche Name ist zum Theil in Bezug auf diesen Zusammenhang gebildet. Wie man das unmittelbare Destillationsproduct, was Ammoniak enthält, nebst brenzlichen Stoffen, vollständig reinigt, das wird weiter unten erwähnt werden. — Da Harnstoff isomer ist mit cyansaurem Ammoniak, Cyansäure aber wiederum isomer mit Cyanursäure, so war die Bildung der Cyanursäure aus Harnstoff zu erwarten. Man gelangt dazu, wenn man Harnstoff für sich so mässig als möglich erhitzt, so lange als sich Ammoniak entwickelt. Auch kann man ChlorWasserstoff mit dem Harnstoff verbinden und die Verbindung bis zur anfangenden Zersetzung erhitzen (etwa bis 145°), worauf die Zersetzung, d. h. die Bildung von Cyanursäure und von ChlorWasserstoffAmmoniak, ohne alle weitere Anwendung von Wärme sich vollendet; würde man weiter erhitzen, so würde statt der Cyanursäure eine Verbindung mit der Formel $H_4C_6N_4O_4$, *Mellanurénsäure,* entstehen. Diese Reactionen lassen sich durch folgende Formeln vorstellig machen:

$$3H_4C_2N_2O_2 = 3H_3N + H_3C_6N_3O_6;$$
$$3(H_4C_2N_2O_2 + HCl) = 3(H_3NHCl) + H_3C_6N_3O_6;$$
$$3(H_4C_2N_2O_2 + HCl) = 2(H_3NHCl) + H_4C_6N_4O_4, HCl, 2HO.$$

Statt des ChlorWasserstoffs hat Wurtz neuerdings auch Chlorine angewandt, wodurch Ammoniak zersetzt und Stickstoff ausgeschieden wird, also

$$3H_4C_2N_2O_2 + 3Cl = 2(H_3NHCl) + H_3C_6N_3O_6, HCl, N;$$

der Harnstoff ist hierbei zum Schmelzen erhitzt worden. — Endlich kann die Säure durch Zersetzung von festem ChlorCyan mit Wasser erzeugt werden; die Zersetzung ist vollendet, wenn der Geruch des ChlorCyans verschwunden ist; der entstehende ChlorWasserstoff verflüchtigt sich zum Theil beim Abdampfen der Flüssigkeit, der bei der Säure rückständige Theil wird durch wiederholtes Krystallisiren der Säure entfernt. Um bei längerem Kochen des ChlorCyans mit Wasser so wenig als möglich von jenem zu verlieren, wendet man einen sehr langhalsigen Kolben an oder verlängert den Hals durch eine mittels eines Korkes aufgesetzte Glasröhre; das verflüchtigte ChlorCyan wird hier grossen Theils verdichtet und mit dem zurückfliessenden Wasser, was sich hier auch verdichtet, wieder in den Kolben zurückgeführt. Diese Bildung ist bemerkenswerth insofern, als aus der Cyanursäure das Cyanchlorid zurückgebildet werden kann; wenn man nämlich nach F. Beilstein scharf getrocknete Cyanursäure mit etwa dem sechsfachen Gewichte von Phosphorpentachlorid erhitzt, so destillirt unter Entwicklung von ChlorWasserstoff Cyanchlorid und Phosphoroxychlorid: $H_3Cy_3O_6 + 3PCl_5 = Cy_3Cl_3 + 3PCl_3O_2 + 3HCl$. Das Destillat lässt

man in feuchter Luft (in einer Glocke über Wasser) einige Zeit lang stehen, wo das Phosphoroxychlorid sich zersetzt und das Chlorcyan sich abscheidet, was durch Waschen mit Wasser und Krystallisation aus Aether gereinigt wird. Es giebt noch mehre Gelegenheiten, bei denen sich Cyanursäure bildet, so bei Einwirkung von unterchloriger Säure auf CyanWasserstoff, bei verschiedener Behandlung des Mellons und des Ammelids.

Die Reinigung der Säure ist auf verschiedene Weise vorgenommen worden: durch wiederholte Sublimation, Krystallisation aus Wasser oder Salzsäure, durch Auflösen in heisser concentrirter Schwefelsäure und Versetzen der Flüssigkeit mit Salpetersäure, Behandlung der rohen Säure mit Chlor.

Aus wässriger Auflösung schiesst ein Hydrat mit der Formel: Cyanursäure + 4 HO, in Säulen des monoklinoëdrischen Systems an (Serullas führt „Rhomben“ auf); die Krystalle sind wasserhell, glänzend, verwittern an der Luft und entwässern sich beim Erwärmen. — Der hier bleibende Rückstand hat weisse Farbe, bildet entweder eine formlose verwitterte Masse oder Quadratoctaëder, namentlich beim Anschiessen aus concentrirter Schwefelsäure, oder Nadeln beim Sublimiren; sie ist geruchlos und fast geschmacklos oder schmeckt nach Andern säuerlich oder bitter. Diese Substanz ist in 40 Theilen kalten Wassers löslich, leichter in heissem; in Weingeist ist sie höchstens beim Sieden etwas löslich, nicht in der Kälte. Sie besteht aus $H_3C_6N_3O_6$ und kann entweder als $2\,HO + HC_6N_3O_4$ oder $3HO + C_6N_3O_3$ betrachtet werden; die erste Vorstellung hat Wöhler, die letzte Liebig gegeben; für die erste spricht ganz besonders die Thatsache, dass der letzte Antheil von Wasserstoff als Wasser durch keine Basis ausgetrieben werden kann, ausser höchstens bei einem Silbersalze, welches erst später zu besprechen ist. Eine Verbindung der Säure mit s. g. Aethyloxyd, welche Wurtz nach Liebig's Ansicht durch die Formel $3\,H_5C_4O + C_6N_3O_3$ vorstellte, muss nach Limpricht's Versuchen eine andre Zusammensetzung haben, kann also hier ausser Acht bleiben. — Berzelius hat, wie es scheint die vorhandenen Beobachtungen von Liebig und Wöhler falsch deutend, die Vorstellung gegeben (Lehrb. V. Aufl. I. S. 760), die Säure sei ein Oxyd eines „problematischen Radicals“, was eine polymerische Modification des Paarlings im Harnstoff sei; als solchen führt er $HC_2N + O_2$, Urénoxyd, auf, es müsste also das Radical der Cyanursäure sein $= H_3C_6N_3$; Berzelius nennt es *Cyanurén* und demnach die Säure *Cyanurénsäure*.

Beim Erhitzen kommt die Substanz $H_3C_6N_3O_6$ in Fluss und verwandelt sich bei der Temperatur, wo die Flüssigkeit ins Kochen kommt, etwas über 360°, in Cyansäure Hydrat, ohne Ausscheidung von Kohle; jene Umwandlung ist wohl vollständig zu nennen, ob sie gleich ein krystallinisches Sublimat (feine Nadeln oder krystallinisches Mehl) nebenbei bildet; zwar ist dieser Körper nicht untersucht, aber man glaubt sich für berechtigt, denselben für Cyamelid zu halten. — Leitet man die Dämpfe durch eine glühende Röhre, so bildet sich kohlensaures Ammoniak, KohlenWasserstoff, ein Oel und scheidet sich Kohle aus, welche Angaben von Chevallier und Lassaigne für jetzige Zeit kaum der Erwähnung werth sind. — Mit Wasser zersetzt sich die Cyanursäure beim Erhitzen wie die Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak; ebenso bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure und Salpetersäure.

Kalium giebt mit der Cyanursäure erhitzt Cyansäure oder auch, bei hinreichender Menge von Kalium, CyanKalium.

Von *cyanursauren Salzen* giebt es fünferlei hinsichtlich der Zusammensetzung, nämlich

$RO + HO + HCy_3O_4$; $RO = KaO, BaO$ (?CaO);
$2\,RO + HCy_3O_4$; $RO = KaO, BaO, AgO$; ($CuO + H_3NHO$);
$3\,RO + HCy_3O_4$; $RO = AgO$, ($2\,AgO + PbO$); H_3NHO in Verbindung mit dem gleichen Silbersalze;
$3\,RO + HO + HCy_3O_4$; $RO = PbO$ im Salze bis 250° erhitzt;
$3\,RO + 2\,HO + HCy_3O_4$; $RO = PbO$, im Salze bis 100° erhitzt.

Was man über die einzelnen Salze weiss, ist etwa Folgendes:

Cyanursaures Ammoniak. Berzelius giebt davon (Lehrb. V. Ed. III. 323) an: Durch Sättigen der Säure mit Ammoniak in der Wärme gebildet schiesst es beim Erkalten in weissen, glänzenden Prismen an; an der Luft verwittern dieselben unter Verlust von Ammoniak; selbst kaltes Wasser, worin das Salz schwer löslich ist (?), zieht daraus Ammoniak aus, so dass es Geruch darnach bekommt. — Das rohe Sublimat von Harnsäure soll auch cyanursaures Ammoniak sein; Kodweis behauptet, es sei eine Verbindung von Cyanursäure mit Harnstoff.

Mit *Kali* bestehen zwei Cyanurate. Uebersättigt man Cyanursäure mit Aetzkali, so kommen aus dieser Auflösung verschiedene Salze zum Vorschein, je nachdem man die heisse Auflösung erkalten lässt oder dieselbe mit Weingeist versetzt: im ersten Falle erscheint

$$\frac{KaO,\ HO + HCy_3O_4}{KaO, 2\,HO + Cy_3O_3}, \quad \text{im letzten} \quad \frac{2\,KaO + HCy_3O_4}{2\,KaO, HO + Cy_3O_3},$$

jenes krystallisirt in glänzenden, weissen Würfeln, dieses wird in weissen, vierseitigen Tafeln und Nadeln niedergeschlagen, jenes löst sich schwerer in Wasser als dieses auf. Beide geben beim Erhitzen für sich CyansäureHydrat, was bald in Cyamelid sich umwandelt und einen Rückstand von cyansaurem Kali, vom ersten 38%, vom zweiten 77,85% betragend. Beide Salze werden beim Glühen mit Aetzkali zusammengeschmolzen nur cyansaures Kali liefern, unter Ausscheidung von Wasser, wenigstens gab dieses Product nach Liebig das erste Salz, obgleich allen sonstigen Angaben nach cyansaures Kali beim Erhitzen mit Wasser sich zersetzt. Beide Salze werden durch Säuren, wie durch Salpetersäure, zersetzt, und zwar wird das mit 2 KaO bei wenig Salpetersäure erst in das Salz mit KaO, HO in der Basis umgewandelt und nur bei Ueberschuss von Salpetersäure die reine Cyanursäure abgeschieden. Die erste Wirkung haben auch viel schwächere Säuren, wie Kohlensäure, Essigsäure u. a. m.

Mit *Natron* hat man nur *ein* Cyanurat dargestellt; es wird als nicht krystallisirbar und leicht in Wasser löslich aufgeführt. Man weiss nicht wie es zusammengesetzt ist.

Mit *Baryt* kennt man wieder 2 Salze, die eine gleiche Zusammensetzung haben, wie die beiden Kalisalze, also

$$\frac{BaO,\ HO + HCy_3O_4}{BaO, 2\,HO + Cy_3O_3} \quad \text{und} \quad \frac{2\,BaO + HCy_3O_4}{2\,BaO,\ HO + Cy_3O_3}.$$

Auch ihre Darstellung ist ziemlich gleich: das *erste* Salz wird beim Versetzen einer kochenden Lösung von Cyanursäure mit nicht überschüssigem BarytWasser gewonnen, man setzt dasselbe so lange zu, bis der Niederschlag sich nicht wieder auflöst, erhält die Flüssigkeit einige Stunden lang bei 60° und bringt die entstandenen kurzen durchsichtigen Nadeln noch heiss aufs Filter und wäscht sie heiss aus, um die Ausscheidung der Cyanursäure, die hier noch frei bleibt und bleiben muss, zu verhüten; das *zweite* Salz entsteht beim Versetzen einer kochenden Lösung von Cyanursäure mit überschüssigem BarytWasser als ein körniges Krystallpulver. Das erste Salz enthält 35,44% Baryt, das letzte 53,19% und enthalten beide Wasser. Hiernach käme auf 1 Aequiv. Baryt (76,6) im ersten Salze. 139,5 Säure und Wasser oder $HCy_3O_4 + 3HO = Cy_3O_3 + 4HO = 138$; auf 2 Aequiv. Baryt im letztern Salze berechnete sich 134,8 Cyanursäure und Wasser, also ziemlich genau so viel wie im ersten Salze, das Minus erklärt man durch das Vorhandensein von etwas kohlensaurem Baryt, den man bei der Darstellung kaum entfernt halten könne. Die beiden Formeln der krystallisirten Salze wären also:

$$\text{I.}\ \frac{BaOHO + HCy_3O_4 + 2HO}{BaO + 2HO + Cy_3O_3 + 2HO} \text{ und II.}\ \frac{2BaO + HCy_3O_4 + 3HO}{2BaO + HO + Cy_3O_3 + 3HO}.$$

Die Krystalle beider Salze geben unter 200° noch nicht ihr Wasser ab; das erste verliert bis 280° erhitzt 8,45% Wasser, das zweite nur bis 250° erhitzt, während die Krystalle milchweiss werden, 6,45% Wasser; bei stärkerem Erhitzen entwickelt letzteres Ammoniak, später destillirt CyansäureHydrat und es bleibt cyansaurer Baryt; vom ersten Salze wird blos gesagt, es zersetze sich in hohen Temperaturen: die angegebenen Mengen von Wasser betragen aber beziehendlich im I. Salze 18,3, im II. 18,6 Wasser, oder in beiden Salzen 2 Aequivalent, und es würde also aus dem II. Salze 1 Aequiv. HydratoidWasser ohne Zersetzung des Salzes sich nicht austreiben lassen.

Mit *Kalk* haben Chevallier und Lassaigne wie vom Natron nur ein einziges Salz dargestellt; die warzenförmig angehäuften Krystalle, die man davon erhielt, schmeckten bitter und wenig scharf und schmolzen bei gelinder Wärme zu einer nach dem Erkalten gelbem Wachs ähnlichen Masse. Setzt man die angegebenen 8,6% Kalk = 1 Aequiv., so ergäben sich 195 Wasser oder $21^2/_3$ Aequiv. Wasser oder 19 bis 20 Aequiv. HydratoidWasser.

Das *Bleioxyd* hat man bis jetzt nur in einem einzigen Cyanurate gesehen. Das Salz bildet einen schweren krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskope als ein Haufwerk von klaren oft farrenkrautartig vereinigten Säulen mit schiefen Endflächen sich herausstellt; in grösserer Menge hat der Körper gelbe Farbe; er enthielt bei 100° getrocknet nach Wöhler 72,47% Bleioxyd, 7,99% Kohlenstoff und 0,63 Wasserstoff, berechnet aus 5,63 Wasser: nach der Formel $3PbO + H_3C_6N_3O_6$ ergeben sich für die resp. Elemente die Procente 72,17, 7,77 und 0,65. Erst über 100° fängt der Niederschlag an, Wasser abzugeben, der Gewichtsverlust steigt jedoch selbst beim Erhitzen bis 250°, nur auf 1,94%, was, wie man sieht, $^1/_3$ des totalen, bei der Verbrennung des Salzes zum Vorschein

kommenden Wassers ausmacht. Das Salz hat demnach jetzt die Zusammensetzung: $3\,PbO + H_2C_6H_3O_5$. Bei weiterem Erhitzen fängt an Ammoniak sich zu entwickeln, und es ist also nicht möglich, mehr Wasser ohne Zersetzung des Salzes auszutreiben: man könnte fast meinen, durch das zuerst entwickelte Wasser sei cyansaures Bleioxyd entstanden, was durch das später von einer andern Portion von Cyanursäure entweichende Wasser zersetzt werde; hiernach müsste, wenn die AmmoniakEntwicklung aufhört, noch eine Portion von cyansaurem Bleioxyd sich nachweisen lassen. Für Cyansäure könnte vielleicht die Entstehung von Harnstoff sprechen, welche zu beobachten ist, wenn man das cyanursaure Bleioxyd in Wasserstoffgas erhitzt. Das Ergebniss auch dieses Versuchs hat noch einen zweifelhaften Punkt: es wird nämlich ausserdem nur noch CyanWasserstoffAmmoniak als Zersetzungsproduct angegeben; es muss jedoch, um den ganzen Vorgang zu erklären, noch ein kohlehaltiger Körper ausserdem entstehen. Das Blei bleibt in reinem metallischen Zustande zurück.

Dieses Salz wird wohl nicht in der Kälte erhalten, selbst nicht bei Mischung von cyanursaurem Kali mit neutralem essigsaurem Blei, wohl aber mit halbessigsaurem Salze. Mischt man aber kochend heisse Cyanursäure-Auflösung im Ueberschusse zu neutralem oder basischen essigsaurem Blei oder bringt man zu der heissen CyanursäureAuflösung kohlensaures Bleioxyd, ohne jene mit diesem zu neutralisiren, so erhält man das Salz und auch auf die letzte Weise nur dieses Salz.

Vom *Silberoxyd* kennt man wieder 2 Salze, wovon das eine dem zweiten Kali- oder Baryt-Salze, das andre dem Bleisalze (dem Anscheine nach) proportional ist. Das erste erhält man nach der letzten Methode der Darstellung des Bleisalzes, auch durch Vermischen kochendheisser Auflösungen von Cyanursäure und essigsaurem Silberoxyd oder auch durch Präcipitation von salpetersaurem Silber mit Cyanursäure, die man mit Ammoniak gerade gesättigt hat; auch hier muss die Flüssigkeit über dem Niederschlage sauer reagiren. Dieses in Wasser und Essigsäure unlösliche Salz hat wie gesagt die Zusammensetzung $\frac{2\,AgO + \quad HCy_3O_4}{2\,AgO,\,HO + Cy_3O_3}$. Es bildet ein farbloses Krystallpulver, unter dem Mikroskope beobachtet man durchsichtige Rhomboëder; es verliert bei 200° nichts am Gewicht und auch über 200°, wo zimmtbraune Färbung eintritt, beträgt der Verlust nur einige Tausendtheile; bei noch stärkerer Erhitzung entwickelt sich CyansäureHydrat und wird dunkelviolett; zuletzt reducirt sich metallisches Silber. Salpetersäure scheidet die Cyanursäure aus dem Salze ab.

Dieses Salz ist in Aetzammoniak nicht löslich, verändert aber sein Ansehen und hat Ammoniak aufgenommen; letzteres geht schon bei 60° fort, vollständig aber erst zwischen 200 und 300°. Bei 20° getrocknet wird seine Zusammensetzung vorgestellt durch die Formel $2\,AgO + HCy_3O_4 + 2\,H_3N$.

Kocht man das beschriebene cyanursaure Silberoxyd mit Aetzammoniak etwa $^1/_4$ Stunde lang, so erscheint der Körper immer noch als schneeweisses Pulver, unter dem Mikroskope sind die einzelnen Theilchen sehr kleine Säulen. Der Körper verändert sich im Lichte ebenso wenig, wie das reine Silbersalz; in höherer Temperatur entwickelt sich Ammoniak (ebenso auch

bei Einwirkung von Kali bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur) und zwar beim Erhitzen bis 300° 2,9%; der Rückstand ist blassviolett geworden und verwandelt sich bei weiterem Erhitzen zischend in metallisches Silber. Das bis 300° erhitzte ammoniakalische Silbersalz enthält 0,10 bis 0,13% Wasserstoff, 8,08 bis 8,40% Kohlenstoff und 71,09 bis 70,38% Silber, woraus man die Formel $3\,AgO + HCy_3O_4$ berechnet und darnach die Procente für H 0,22, für C 7,84 für Ag 70,51. Ein schwacher Punkt bei dieser Berechnung liegt im Wasserstoff, ebenso giebt dieselbe offenbar zu wenig Kohlenstoff; auch ist nicht bekannt, ob das so erhitzte Silbersalz noch unveränderte Cyanursäure enthält; die violette Färbung scheint sehr bestimmt auf eine Zersetzung hinzuweisen. Man hat auch die Formel $3\,AgO + Cy_3O_3$ aufgestellt; nach derselben ergiebt sich für Kohlenstoff 7,99%, aber für Silber 72,02% und ist daher auch nicht wohl zulässig und die Erklärung, welche L. Gmelin, auf das zweifelhafte Verhalten der Gallussäure im Bleisalze sich berufend, vorgetragen hat, ist somit ganz überflüssig.

Die kochend heisse Flüssigkeit, aus welcher der eben besprochene Körper sich abgesetzt hat, liefert beim Erkalten einen zweiten Körper, der ebenfalls pulverig, unter dem Mikroskope aber in langen feinen Nadeln krystallisirt erscheint; beim Erwärmen wird Ammoniak entwickelt, noch unter 100°; beim Erhitzen bis 250° beträgt der ganze Verlust nach 2 Stunden 7%; Ammoniak wird auch durch Aetzkali ausgetrieben. Ueber 250° färbt sich der bisher weiss gebliebene Körper unter starkem Rauchen violett und lässt endlich 49,40% reines Silber. Aus diesen Angaben Wöhler's lässt sich eine bestimmte Vorstellung vom Wesen des Körpers nicht fassen. Wöhler hat vorgeschlagen: $(3\,AgO + HCy_3O_4) + (3\,H_3NHO + HCy_3O_4)$; nach dieser Formel ergeben sich allerdings sehr übereinstimmend mit dem Experimente 50,02% Silber; die 7% Verlust beim Erhitzen, betragen auf 648,3 (das nach der gegebenen Formel berechnete Aequiv. des Körpers) 45,4; man setzt diese $= 2\,H_3N + HO = 34 + 9 = 43$. Diess passt zu wenig, auch ist der zweite Theil der Formel $3\,H_3NHO + HCy_3O_4$ vor der Hand noch nicht gehörig unterstützt.

Vom cyanursauren Silberoxyd werden noch einige Verbindungen aufgeführt. So nimmt das Salz $2\,AgO + HCy_3O_4$, was durch Kochen mit Aetzkali nicht zersetzbar ist, Kali auf und beim Glühen bleibt ein Gemeng von Silber (fast 60%) mit kohlensaurem und cyansaurem Kali zurück. — Beim Kochen des Bleisalzes mit einer Lösung von salpetersaurem Silber verändert sich das Ansehen des ersten vollständig: es findet sich Blei in der Flüssigkeit und das Unlösliche giebt bei 100° getrocknet in Wasserstoffgas erhitzt einen Rückstand von 45,94% Silber und 23,70% Blei, also fast von 2 Aequiv. Silber mit 1 Aequiv. Blei, denn 2370 : 4594 = 103,5 : 200,6 statt 216,2. Nach dem Ansatze

$$69{,}64\ (\text{Silber, Blei}) : 30{,}36\ (\text{Sauerstoff, Säure}) = 319{,}7\ (2\,Ag + Pb) : x$$
$$= 304{,}1\ \begin{pmatrix} =103{,}5\ Pb \\ 200{,}6\ Ag \end{pmatrix} : x$$

ergiebt sich x = 139,4 oder 131,1, und zieht man hiervon die den Metallen zugehörigen Mengen von Sauerstoff ab, so bleibt entweder 115,4 oder 107,1, was mit 111,0 (dem Aequiv. für HCy_3O_4) ungefähr übereinkommt.

Die Cyanursäure, welche bei Erhitzung von salpetersaurem Harnstoff nach Wiedemann neben Biuret u. a. erhalten ward, gab mit einer Auflösung von Kupferoxyd in Aetzammoniak einen violetten Präcipitat, welcher in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser und Ammoniak schwer löslich sich verhielt; aus heisser Solution krystallisirte $CuO + H_5C_6N_4O_5 = (CuO + H_3NHO) + HC_6N_3O_4$. Vermengt man ammoniakalische Auflösungen von Cyanursäure und von Kupfervitriol, beide verdünnt, mit einander, so erzeugt sich ein veilchenblauer Niederschlag, der unter dem Mikroskope aus amethystfarbenen vierseitigen Prismen mit zwei breiteren Seitenflächen und zweiflächiger Zuschärfung besteht und für welchen die Formel aufgestellt wird: $2CuO + HC_6N_3O_4 + 2H_3N + 3HO$.

Zweiter Zusatz.

Cyanylsäure.

Bei der Auflösung von Mellon in kochender (verdünnter oder concentrirter) Salpetersäure erhielt Liebig beim Abkühlen lange rhombische Säulen oder breite perlglänzende Blätter, welche durch Umkrystallisiren von der anhängenden Salpetersäure befreit werden. Diese Krystalle hatten völlig gleiche Zusammensetzung mit der Cyanursäure; von letzter bildete sich häufig auch eine Portion, die aber immer zuerst auskrystallisirte. Der neue Körper ward von Liebig *Cyanylsäure* genannt. Auch das Hydratoid-Wasser war gleich mit dem der Cyanursäure, also zeigten sich die Krystalle zusammengesetzt nach der Formel $4HO + H_3C_6N_3O_6$; sie verwitterten auch an der Luft und die Substanz $H_3C_6N_3O_6$ verhielt sich beim Erhitzen ebenfalls wie die Cyanursäure. In concentrirter Schwefelsäure lösten sich die Krystalle zwar auch auf, aber aus dieser Auflösung ward durch Wasser Cyanursäure gefällt. Als ein Unterschied kann die leichtere Auflöslichkeit in Wasser angesehen werden; ein andrer scheint in der Bildung eines Silbersalzes zu liegen, was von Cyanursäure nicht zu erhalten ist. Ward nämlich Cyanylsäure mit Ammoniak gesättigt, so erhielt man mit salpetersaurem Silber einen dicken aufgequollenen Niederschlag, der nach dem Trocknen pulvrig, nicht krystallinisch war und 45,36% Silber enthielt, woraus sich die Formel $AgO + H_2Cy_3O_5$ oder $AgO, HO + HCy_3O_4$ ergiebt. Ward hingegen die Cyanylsäure mit Aetzkali gesättigt, so hatte der Niederschlag mit salpetersaurem Silber die Zusammensetzung des Cyanurates mit der Formel $2AgO + HCy_3O_4$. Von den (sechs?) Alkalisalzen dieser Säure findet man blos angegeben, dass sie durch stärkere Säuren zersetzt werden: beim Erkalten schiesst die Säure wieder wie anfangs an, wieder ein gleiches Verhalten wie von Cyanursäure.

II. Cyantrioxyd, Knallsäure.

Die Säure wird zunächst mit Silber oder mit Quecksilber verbunden dargestellt, die nur noch bekannten Verbindungen mit Kupfer und mit Zink (vielleicht auch mit Eisen und Nickel) sind nur aus jenen ersten erhalten worden.

Die bisjetzt einzig angewandte Methode zur Darstellung von Knall-Quecksilber und -Silber ist eine mit 2 bis 3 Th. Salpetersäure gemengte

Auflösung von Quecksilber- oder Silber-MonoxydNitrat warm mit 5 bis 7 Th. Weingeist zu vermischen, am besten in zwei Portionen; es erfolgt ein ziemlich starkes Aufwallen, wie bei der Einwirkung von Weingeist auf reine Salpetersäure; beim Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich das resp. Knallsalz in Krystallen aus; die Bildung des Quecksilbersalzes wird von Ausscheidung von metallischem Quecksilber begleitet, Ausscheidung von Silber ist niemals beobachtet worden. Es wird angegeben, dass die weingeistige Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche für sich Sieden verträgt, ohne Knallsilber zu bilden, dasselbe schnell, ohne alles Aufwallen absetze, wenn man salpetrigsaure Dämpfe hineinleite; das Resultat stellt sich nicht immer ein! Die naheliegenden Versuche, wenigstens die gleichen Auflösungen von salpetersaurem Quecksilber-Monoxyd der Einwirkung der salpetrigen Säure zu unterwerfen, haben noch kein Resultat gehabt. Gilm (Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. XXX.) hat versucht mit Amylalkohol einen analogen Körper, wie ein knallsaures Salz, darzustellen, aber vergebens.

Bei den noch nicht allgemein übereinstimmenden Vorstellungen von der Zusammensetzung der Knallsäure und ihrer Verbindungen ist es am besten, die bezüglichen Erfahrungen erst so vollständig als möglich vorzulegen und zuletzt die aufgestellten Theorien zu besprechen.

Knallsilber, mit der empirischen Formel AgC_2NO_2, krystallisirt in glänzenden weissen undurchsichtigen Nadeln, besitzt bitterlichen, metallischen Geschmack, ist völlig neutral und ohne ätzende Wirkung, löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem zu $1/_{36}$ auf, beim Erkalten wieder anschiessend; in Aetzammoniak löst es sich in grosser Quantität auf und kommt beim Verdunsten unverändert wieder zum Vorschein.

Es zersetzt sich unter starkem Knalle durch mechanische Momente, Stoss, Reiben, besonders zwischen rauhen Flächen, im trocknen Zustande leichter als im feuchten, doch detonirt es selbst unter Wasser durch Stoss und Reibung mit einem harten Körper (Glasstäbchen).

Ferner zersetzt es sich durch Einwirkung der Imponderabilien: die Lichtstrahlen haben keinen detonirenden Effect, doch verwandelt sich der Körper langsam in ein schwarzes Pulver, was für ein „Suboxyd" ausgegeben wird, unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoffgas; Wasserdampf, welchen man den ersten unvollkommnen Analysen des Knallsilbers nach auch erwähnt findet, kann als ein Zersetzungsproduct des reinen Präparats gewiss nicht angesehen werden.

Erhöhte Temperatur (über 130°) verursacht die plötzliche Zersetzung des Knallsilbers unter starker Detonation; mit einem indifferenten Körper in hinreichender Menge (so mit der 20fachen Menge feinzerriebenen schwefelsauren Kalis) gemengt, erleidet der Körper bei langsamer Erwärmung eine allmälige Zersetzung, wobei nur die Hälfte von Stickstoff und Kohlenstoff entwickelt wird, der erste als reines Stickstoffgas, der letztere als Kohlensäure; im Rückstande müssen sich hiernach $2\,Ag + 2\,C + N$ vorfinden (was zu Semicyanid von Silber gruppirt sein kann); die Verbrennung durch Kupferoxyd hat die Richtigkeit dieser Voraussetzung annähernd bewiesen. Bei Gegenwart von Wasser kommt in der ersten Periode der Erhitzung kohlensaures Ammoniak zum Vorschein, dann möchte der Rückstand anders

zusammengesetzt sein. Mit der 40fachen Menge von Kupferoxyd gemengt giebt das Knallsilber beim Erhitzen, ohne Verpuffung, kohlensaures und Stickstoff-Gas in demselben Verhältnisse, wie bei der Erhitzung des Körpers mit schwefelsaurem Kali oder des hier bleibenden und mit Kupferoxyd gemengten Rückstandes, nämlich in dem von 2 : 1.

Auch elektrische Funken bringen das Knallsilber zur Verpuffung.

In Chlorgas verpufft das Knallsilber: E. Davy hat letzteres in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche geworfen; weil die Verpuffung des Knallsilbers nicht in Berührung mit der Flasche erfolgte, ward diese nicht gesprengt. Mit Wasser vermischtes Knallsilber absorbirt sehr viel Chlorgas, färbt sich dabei gelb und liefert, ohne dass Kohlensäure und Chlorsäure entstehen, ausser Chlorsilber ein gelbes, in Wasser untersinkendes Oel, dessen Dampf die Augen schmerzhaft angreift, durchdringend riecht und brennend scharf schmeckt; die Zunge wird dadurch beinahe gelähmt; bei gelindem Erhitzen wird Gas entwickelt und es destillirt noch unter 100° ein farbloses Oel, auf welches Kali in wässriger Auflösung nicht wirkt, wohl aber in weingeistiger; das Oel verschwindet und die Flüssigkeit färbt sich mit einem Eisensesquioxydsalze und dann mit einer Säure versetzt, grün. Diese Beobachtungen geben den Vermuthungen über die Zusammensetzung und noch viel weniger über das Wesen dieses Oeles eine bestimmte Richtung, und so ist auch die Meinung von L. Gmelin, das dass nächste Product $C_4N_2Cl_2O_4$ sein möchte, nicht von grossem Belang.

Die Einwirkung der übrigen Verbrennungsunterhalter ist nicht untersucht.

Von andern Elementen sind nur einige Metalle, Quecksilber, Kupfer, Zink und Eisen, in ihrer Einwirkung auf das Knallsilber untersucht: Quecksilber scheidet bei kürzerer Einwirkung nur eine Hälfte, zuletzt alles Silber aus; vom Kupfer ist nur der letzte Erfolg angegeben; Zink sollte selbst nach mehren Tagen bei Siedhitze nur die Hälfte des Silbers ausscheiden, allein bei wiederholten Versuchen zeigt sich, dass selbst in der Kälte die Zersetzung vollständig vor sich geht, wenn man das Zinkstäbchen nicht mit dem ausgeschiedenen Silber in Berührung lässt oder auch letzteres geradezu abfiltrirt. Ob die röthlichen blättrigen Krystalle, welche man beim Abdampfen der durch Digestion von Eisen mit Knallsilber und Wasser erhaltenen Flüssigkeit anschiessen sah, noch Silber enthielten, ist wenigstens nicht erwähnt.

Von zusammengesetzten Körpern sind zuerst die Verbrennungsproducte des Wasserstoffs hinsichtlich ihrer Einwirkung auf das Knallsilber zu erwähnen. Das Oxyd und das Fluorid von Wasserstoff verändern den Körper nicht, doch hat man angegeben, das Knallsilber werde explodirbarer, wenn man es längere Zeit auswasche.

Mit dem Chlorid (Bromid), Iodid und Sulphid des Wasserstoffs entstehen die resp. Verbrennungsproducte des Silbers, also Chlor- (Brom-), Iod-, Schwefel-Silber; aber ausserdem bilden sich nach den verschiedenen Combustoren verschiedene, vielleicht untereinander nicht analoge Körper.

Wenig Chlorwasserstoff erzeugt einen Körper, der an der Stelle der einen Hälfte des Silbers Wasserstoff enthält: aus $Ag^2C^4N^2O^4$ wird $HAgC^4N^2O^4$; man nennt denselben gewöhnlich *Silberknallsäure.* Setzt man aber soviel Chlorwasserstoff zu, dass gerade alles Silber in Chlorsilber umgewandelt

wird, so sollte, nach den ersten Angaben von Gay-Lussac und Liebig, ausser einer eigenthümlichen chlorhaltigen Säure, CyanWasserstoff sich bilden (was man aber blos aus dem Geruche geschlossen hatte). Spätere Beobachtungen haben die Bildung des CyanWasserstoffs zweifelhaft gemacht; denn als man Wasserstoffgas durch ein Gemeng von Knallsilber und Salzsäure leitete, so reagirte das durch Marmor hindurchgegangene Gas keineswegs auf Silberauflösung. Indessen lässt dieser Versuch noch Einwendungen zu: denn der Wasserstoff kann chemisch gewirkt oder die neben dem CyanWasserstoff (insofern derselbe sich hätte bilden können!) etwa entstehende Verbindung eine Rolle gespielt haben, gerade sowie Chlorwasserstoff neben Chlorsäure nicht bestehen kann. Nicht ausser Acht darf aber bleiben, dass bei Einwirkung von Iod- und von Schwefel-Wasserstoff die Bildung von CyanWasserstoff durch den Geruch (darnach urtheilte man wie gesagt anfangs allein!) nicht zu bemerken war. Bei allen diesen mehr oder minder gegründeten Zweifeln an der Möglichkeit der Bildung von CyanWasserstoff ist es um so auffallender, dass Liebig nicht blos in demselben Aufsatze, in welchem der obige Versuch beschrieben wird, sondern auch noch später (Ann. de ch. et de phy., sowie Magazin der Pha. 35. 227 ff.) sehr bestimmt von der Entstehung des CyanWasserstoffs spricht.

War soviel Chlorwasserstoff angewandt worden, dass gerade alles Silber als Chlorid sich ausgeschieden hatte, so enthielt die eigenthümliche chlorhaltige Säure oder vielmehr das ganze Zersetzungsproduct (mit dem angeblichen CyanWasserstoff) $2^1/_2$ soviel Chlor, als das daneben entstandene Chlorsilber und zwar in einem solchen Zustande, dass Silberauflösung dadurch nicht gefällt ward, welcher Versuch zugleich auch gegen das Vorhandensein von freien Cyanwasserstoff in der Flüssigkeit zu sprechen scheint. Die Flüssigkeit schmeckt stechend und süsslich, röthet Lakmus stark, verliert aber in einigen Stunden, schneller in höherer Temperatur, diese letzte Eigenschaft, indem durch eintretende Zersetzung sich Ammoniak bildet, welches die etwa unzersetzt gebliebene Säure sättigt. Der Säure, *Chlorcyanwasserstoffsäure* genannt, giebt man die Formel $H_2C_2NCl_5$, der Vermuthung nach. Bei ihrer Veränderung wird die Flüssigkeit dunkelroth und ebenso färbt sich damit eine Auflösung von Eisensesquichlorid. Bei unmittelbarer Sättigung durch Kali färbt sich die Flüssigkeit rosenroth, dann gelb und wird mit Eisensesquichloridlösung dunkelroth. Das mit Iodwasserstoff erlangte Product bewirkt diese dunkelrothe Färbung oder Fällung ohne vorherige Neutralisation mit einem Alkali. Die mit Kali neutralisirte chlorhaltige Flüssigkeit entwickelt beim Abdampfen Ammoniak; der endlich bleibende Rückstand braust mit Säuren stark auf und reagirt nun stark auf Silbersolution.

Mit Schwefelwasserstoff unvollständig zersetzt liefert das in Wasser vertheilte Knallsilber ein Product, was einen äusserst durchdringenden Geruch besitzt und mit Ammoniak weisse Nebel erzeugt; man scheint geneigt anzunehmen, dass jetzt Cyansäure entstanden sei. Ist aber das Knallsilber vollständig zersetzt, so klärt sich die Flüssigkeit und besitzt keinen Geruch mehr, herben Geschmack, Lakmusröthende Kraft, entwickelt mit Kalk Ammoniak, giebt mit salpetersaurem Silber einen gleich von Anfang an gelben Niederschlag und färbt sich mit Eisensesquichlorid dunkelroth; sie bildet an

der Luft einen gelben Absatz und entwickelt dabei Schwefelwasserstoff; beim Abdampfen erscheint ein zerfliessliches Ammoniaksalz, was mit Säuren den Geruch nach Schwefelblausäure ausgiebt. In diesem Producte ist mit dem Kohlenstoff Stickstoff, welcher mit 1 Aequiv. Silber verbunden war, 1 Aequiv. Schwefel vereinigt; denn 2,268 Knallsilber lieferte so viel Schwefelsilber, dass daraus 2,173 Chlorsilber sich darstellen liess und aus der Flüssigkeit erhielt man nach gehöriger Oxydation des Schwefels 1,860 schwefelsauren Baryts (den Aequiv. nach hätten 2,169 Chlorsilber und nur 1,762 schwefels. Baryt entstehen sollen; in einem zweiten Versuche erhielt man der Versicherung nach weniger schwefels. Baryt!). Dieser Versuch ist von L. Gmelin auf eine völlig unhaltbare Weise gedeutet worden, indem er annimmt, das letzte unmittelbare Product sei Schwefelblausäure und das nachgewiesene Ammoniak aus der in der ersten Periode der Zersetzung erzeugten Cyansäure entstanden; denn es wäre gewiss sehr wunderbar, dass in zwei Versuchen ohne nachweisbare Ursache gerade halbsoviel Schwefelblausäure sich gebildet hätte, als der KohlenstoffStickstoff des Knallsilbers überhaupt bilden konnte; die Reaction auf Eisensesquichlorid, die L. Gmelin vielleicht vorzugsweis veranlasst hat, Schwefelblausäure anzunehmen, ist aber schon deshalb bedeutungslos, weil ja die analogen Zersetzungsproducte des Knallsilbers durch Chlor- und durch Iod-Wasserstoff die nämliche Reaction zeigen. Man darf jedoch nicht übersehen, dass in beiderlei Zersetzungsproducten verschiedene Mengen des Combustors enthalten sind: in dem mit Chlorwasserstoff dargestellten Producte hat man etwa $2\frac{1}{2}$ Aequ. Chlor, in dem mit Schwefelwasserstoff gewonnenen nur 1 Aequ. Schwefel anzunehmen auf 1 Aequ. KohlenstoffStickstoff, welche Beobachtungen offenbar eine bedeutende Lücke in der Erkenntniss der Natur des Knallsilbers an den Tag bringen.

Nur wenige Oxyde sind hinsichtlich ihrer Einwirkung auf das Knallsilber untersucht worden, von Säuren Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure, von Basen die Alkalien und Magnesia.

Concentrirte Schwefefelsäure (Vitriolöl) bringt sowohl das feuchte, wie das trockne Knallsilber zum Verpuffen, verdünnte bildet Cyanwasserstoff und Ammoniak, ohne dass Aufbrausen dabei entstände. Oxalsäurelösung bewirkt die nämliche Verändrung, nämlich Bildung von Cyanwasserstoff und Ammoniak ohne Aufbrausen. Salpetersäure bringt nach längerem Kochen das Knallsilber zum Verschwinden und man findet dann in der Flüssigkeit neben salpetersaurem Silberoxyd salpetersaures Ammoniak.

Die obengenannten Basen, die Alkalien, zersetzen das Knallsilber langsam, auch beim Kochen und scheiden allmälig und nicht vollständig die Hälfte des Silbers als Oxyd aus; selbst überschüssiges Aetzkali liefert nur etwa $\frac{5}{6}$ soviel Silberoxyd, als der Rechnung nach zu erwarten wäre. In den Flüssigkeiten finden sich verpuffende Verbindungen vor, die nach gehöriger Isolirung wie die oben erwähnte Wasserstoffverbindung zusammengesetzt sind, nämlich so, dass die eine Hälfte des Silbers durch ein Alkalimetall oder Magnesium ersetzt erscheint (also aus $2\,Ag\,2\,(C_2N)\,4\,O$ wird z. B. mit Kali $KaAg\,2\,(C_2N)\,4\,O$). Man nennt dieselben *silberknallsaure Salze*.

Die Chloride der Alkalimetalle scheiden genau die Hälfte des Silbers aus dem Knallsilber, auch wenn man dieselben im Ueberschuss anwendet

und es bilden sich neben Chlorsilber die eben erwähnten verpuffbaren Verbindungen (silberknallsauren Salze): aus $2\,Ag\;2(C_2N)\;4\,O$ und KaCl entstehen AgCl und $KaAg\;2(C_2N)\;4\,O$.

Monosulphid von Kalium in wässriger Auflösung oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak in solcher Menge zu Knallsilber zugefügt, dass letzteres nicht vollständig zerstört wird, liefern neben Schwefelsilber die resp. silberknallsauren Salze. Wird aber die Schwefelverbindung in der Menge angewandt, dass Chlorwasserstoff kein Silber mehr anzeigt und Silberauflösung nichts von der Schwefelverbindung, so äussert die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit keine Reaction auf die Pflanzenpigmente, *schmeckt* wie cyansaures Kali und liefert zwar mit salpetersaurem Silber unverweilt gemengt, wieder Knallsilber, beim Abdampfen aber einen Rückstand, welcher von dem früher in Auflösung gewesenen Körper ganz und gar verschieden ist. Diess findet Statt nach früheren Angaben, namentlich von L i e b i g; nach neueren, wie von S c h i s c h k o f f, verschwindet unter allen Verhältnissen die Knallsäure bei Anwendung von Sulphiden. In der Siedhitze liefert eine Auflösung von Baryummonosulphid (soweit dieses wirklich in solchem Zustande existiren kann!) mit Knallsilber eben bis zur Ausfällung alles Silbers in Berührung gebracht, neben dem Schwefelsilber eine gelbe Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt, mit Kohlensäure sich aber nur sehr wenig trübt und mit dieser sowie mit andern Säuren keinen Schwefelwasserstoff entwickelt; mit salpetersaurem Silber entsteht in derselben ein gelber Niederschlag, welcher unter Wasser bis 100° erhitzt kohlensaures Ammoniak ausgiebt und Schwefelsilber zurücklässt; beim Abdampfen der gelben Flüssigkeit bleibt ein gelber Rückstand, der bei 100° mit dem Entweichen der letzten Menge von Feuchtigkeit sich grau färbt, nun mit Kalk Ammoniak entwickelt, an Wasser unter Zurücklassung von kohlensaurem Baryt SchwefelcyanBaryum abgiebt und beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt, wobei kohlensaures Ammoniak sublimirt, dann Cyan entweicht und Schwefelbaryum hinterbleibt. Aus der gelben Flüssigkeit schlägt Schwefelsäure den Baryt nieder und die nun bleibende Flüssigkeit zersetzt sich alsbald weiter. — Alle diese Versuche und Beobachtungen geben, wie man leicht einsieht, kein Licht über die Art der Zusammensetzung des Knallsilbers.

Es ist (S. 181) von einer Silberknallsäure und (S. 183) von silberknallsauren Salzen die Rede gewesen. Dieselben mögen hier im Einzelnen aufgeführt werden. Als ihre allgemeine Formel darf gelten: $AgCy + RO\,CyO_3$.

Silberknallsäure, mit der empirischen Formel $HAgC_4N_2O_4$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird daher als weisses krystallinisches Pulver gefällt, wenn man eine kalte gesättigte Auflösung eines leicht auflöslichen Salzes mit Salpetersäure in nicht gar zu grossem Ueberschusse versetzt (aus $AgCy + KaOCyO_3$ entsteht mit $HO\,NO_5$: $AgCy + HOCyO_3$ neben $KaONO_5$); in heissem Wasser ist der Körper viel leichter auflöslich und krystallisirt aus solcher Auflösung beim Abkühlen.

Silberknallsaures Ammoniak, mit der empirischen Formel $H_4AgC_4N_2O_4$ ($= AgCy + H_3NHO\,CyO_3$), soll aus der heissen Auflösung von Knallsilber in Aetzammoniak beim Erkalten anschiessen: es bilden sich glänzend weisse, körnige Krystalle, welche sich in Wasser sehr schwer auflösen und viel stärker verpuffen als Knallsilber (man giebt an, drei Mal stärker), auch

wenn man sie unter Wasser mit einem Glasstab berührt; unter dem Ammoniak pflanzt sich die Verpuffung nicht fort.

Silberknallsaures Kali, $KaAgC_4N_2O_4$, krystallisirt leicht beim freiwilligen Verdampfen der concentrirten Auflösung des Salzes in weissen, metallisch glänzenden Blättchen, ist in der achtfachen Menge kochenden Wassers löslich und reagirt weder auf Curcume noch auf Lakmus. Man stellt es am bequemsten durch vollständige Ausfällung einer siedend heissen Auflösung von Knallsilber durch ChlorKalium dar.

Vom *silberknallsauren Natron* werden röthlichbraune, metallischglänzende abgerundete Blättchen angegeben, die etwas leichter in Wasser sich auflösen.

Silberknallsaurer Baryt und *Strontian* krystallisiren in schmutzigweissen, in Wasser schwer löslichen Körnern.

Das *Kalk*salz bildet gelbe Körner, in Wasser leicht löslich.

Das *Magnesia*salz hat man durch Kochen von Knallsilber mit Magnesia und Wasser erhalten; es ist bei Verdampfung der Flüssigkeit in weissen fadenförmigen stark verpuffenden Krystallen zum Vorschein gekommen. Der rosenrothe in Wasser unlösliche Rückstand ist für ein basisches Salz angesehen worden; es verknistert beim Erhitzen blos.

Silberknallsaures Zink soll sich bilden, wenn Knallsilber mit Zink und Wasser gekocht wird, wobei man nur die Hälfte des Silbers sich ausscheiden gesehen haben will. Beim Kochen wird die Flüssigkeit gelb, wodurch offenbar eine Zersetzung angezeigt wird: in der Kälte bleibt die Flüssigkeit farblos und es wird bald alles Silber ausgeschieden. Beim Abdampfen der farblosen, nicht völlig vom Silber befreiten Flüssigkeit erhält man einen weissen, nicht deutlich krystallisirenden, verpuffenden Rückstand; der aus der gelben Flüssigkeit ist gelb, verpufft aber auch.

Silberknallsaures Quecksilberoxyd, leicht zu erhalten durch Sättigung von Silberknallsäure durch Quecksilberoxyd, wozu das gelbe sich besser schickt, als das rothe; auch durch Kochen von Knallsilber mit Quecksilber und Wasser (bei zu lange anhaltendem Kochen wird das Silber vollständig gefällt!), schiesst beim Abdampfen der Flüssigkeit in glänzenden Nädelchen an.

KnallQuecksilber krystallisirt in weissen, seidenglänzenden, zart anzufühlenden Nadeln, besitzt süsslichen Metallgeschmack und löst sich sehr wenig in kaltem, viel stärker in heissem Wasser, auch in Aetzammoniak auf.

Was die Zusammensetzung betrifft, so haben wir darüber erst neuerlich zuverlässige Angaben erhalten. Howard, der Entdecker dieser Verbindung, und Liebig haben nur das Quecksilber bestimmt, jener fand 64,7%, dieser aber nur 56,9%; der Verf. fand 70,35 bis 71,01% Quecksilber; Berzelius sagt ausdrücklich von dem Präparate, dass es wasserfrei sei. Nimmt man es dem Knallsilber analog zusammengesetzt an, also nach der empirischen Formel HgC_2NO_2, als knallsaures Quecksilbermonoxyd, so müssten 70,4% Quecksilber darin enthalten sein. Berzelius aber und Liebig betrachteten den Körper als knallsaures Quecksilbersemioxyd und stellen die Formel $Hg_2C_2NO_2$ auf; darnach wäre gar 82,6% Quecksilber anzunehmen, was mit den bekannten Versuchen noch weniger übereinstimmt. Die Versuche von Leon Schischkoff haben die erste Formel auf das Vollkommenste bestätigt. Zu gleicher Zeit beobachtete Schisch-

koff, dass das aus Wasser umkrystallisirte Quecksilbersalz, was in weissen oder schwach gelblichen Nadeln mit Seidenglanz zum Vorschein kam, bei 100° noch wasserhaltig sein müsse, da es nach 2 Bestimmungen des Quecksilbers auf verschiedenen Wegen 68,10 und 68,80% davon enthielt: die Formel $Hg_2C_4N_2O_4 + HO$ ergiebt 68,25% Quecksilber. Direct ward das Wasser nicht bestimmt, da das Präparat allzuoft selbst unter 100° zu fürchterlichen Explosionen kam und die Wichtigkeit der zu erhaltenden Resultate mit der Gefahr des Versuches in keinem Verhältnisse erschien.

Die Zersetzungen des Knallquecksilbers sind denen des Knallsilbers sehr ähnlich, aber nicht überall ganz gleich. Das Knallquecksilber verpufft durch die nämlichen mechanischen Momente, durch Electricität, durch erhöhte Temperatur (nach Thénard bei 145°, nach Howard erst bei 187°), und man bemerkt dabei röthliches Licht. Ferner verpufft es durch brennenden Zunder, durch den Funken von Stahl und Stein, jedoch viel weniger heftig, als durch die ersten Anlässe und nur bei ganz trocknem Zustande des Präparates. Nach Howard liefern 10 Gran Knallquecksilber ausser Quecksilber (und Wasser?) nur 4 Cubiczoll eines Gemenges von Stickstoff- und kohlensaurem Gase, woraus sich sehr leicht erklärt, dass es bedeutend weniger treibende Kraft besitze, als Schiesspulver, welches bei seiner Verpuffung von 10 Gran mehr als 51 Cubiczoll engl. Stickstoffgas (die andern Gasarten, die sich hier bilden können, ungerechnet!), also wenigstens 13 Mal so viel als Knallquecksilber entwickelt. Demohngeachtet reichen 34 Gran des Präparates hin, starke Gewehre zu sprengen.

Von den Verbrennungsunterhaltern ist blos das Chlor in seiner Wirkung auf das Knallquecksilber neuerdings untersucht worden. Kekulé hat nämlich bei seinen Versuchen, die er zur Unterstützung seiner Meinung anstellte, dass aus Knallquecksilber durch Einwirkung von Chlor neben Chlorquecksilber und Chlorcyan, Chlorpikrin gebildet werden möchte, gesehen, dass dabei eine beträchtliche Menge eines gelben, bisweilen blaugrün gefärbten Oeles entstehe, welches beim Erwärmen gasförmiges Chlorcyan entwickelte. Das mit Wasser und Kali mehrmals gewaschene Oel ward mit Wasser der Destillation unterworfen und das Destillat mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Das so erhaltene Oel zeigt einen dem Chlorpikrin ähnlichen Geruch und verpufft beim Erhitzen mit Kalium. Aber obgleich einmal 1 Pfd. Knallquecksilber angewendet ward, so konnte doch auf diesem Wege trotz aller Vorsicht kein reines Chlorpikrin erhalten werden. Zwar ging ein beträchtlicher Theil bei dem Siedepunkt des Chlorpikrins nahe liegenden Temperaturen über, aber der Siedepunkt wurde auch bei wiederholter Rectification nicht constant und ein bei 110° überdestillirter Theil, der keine Cyanrection mehr zeigte, gab 69% Chlor; reines Chlorpikrin enthält nur 64,75%. Diess Oel wird doch für reines Chlorpikrin gehalten und der Ueberschuss des Chlors durch Annahme von Chlorkohlenstoff (CCl_2) erklärt, da auch das durch Brom aus Pikrinsäure erhaltene Brompikrin nach Stenhouse Bromkohlenstoff enthielt. Kohlensäure ward hierbei nicht entwickelt und diess durch einen besondern Versuch festgestellt. Ausser dem Chlorkohlenstoff nimmt Kekulé noch die cyanhaltigen Körper seinem öligen Producte beigemengt an, welche Serullas und Bouis bei Einwirkung von Chlor auf Chlorcyan erhielten.

Zink und Kupfer wirken auf das Knallquecksilber so, dass das Quecksilber ausgeschieden und die beiden Metalle sich an die Stelle desselben setzen. Eisen scheidet ebenfalls, wenn das Knallquecksilber längere Zeit unter Wasser damit digerirt wird, das ganze Quecksilber aus; die gelbe Flüssigkeit enthält Eisenmonoxyd und zersetzt sich beim Kochen. Auch durch Silber zersetzt sich das Knallquecksilber, wenn man noch Platin damit in Berührung setzt: es wird zuletzt Knallsilber gebildet.

ChlorWasserstoff zersetzt das Knallquecksilber; es werden verschiedene Producte aufgeführt; besonders ist hervorzuheben, dass beide Chloride von Quecksilber sich bilden sollen. Auch hier wird CyanWasserstoff genannt. — SchwefelWasserstoff erzeugt mit dem unter Ammoniak sich befindenden Knallquecksilber Schwefelblausäure nach Pagenstecher. Kekulé hat den Versuch noch einfacher angestellt, nämlich das Knallquecksilber durch Schwefelwasserstoff allein zur Zersetzung gebracht: hierbei ward eine Flüssigkeit erhalten, welche, nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt war, beim Abdampfen reines SchwefelcyanwasserstoffAmmoniak lieferte und mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag erzeugte, der 65,84% reines Silber gab (AgSCyS enthält 65,06% Silber!). Ausser diesem SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak beobachtete Kekulé die Bildung von Kohlensäure, welche man bisher, soweit ihr Auftreten schon bekannt war, nur als ein secundäres Product betrachtet hatte. Jetzt wird nachgewiesen, dass die Kohlensäure gleich bei der ersten Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Knallquecksilber zum Vorschein komme und dass bei der Zersetzung des Knallquecksilbers durch Schwefelbaryum gleich anfangs kohlensaurer Baryt entstehe; wird Knallquecksilber mit einer concentrirten und zu vollständiger Zersetzung unzureichenden Menge von SchwefelwasserstoffBaryum zersetzt, so tritt in der Nähe des Siedepunktes eine stürmische Reaction ein, bei der viel Kohlensäure entweicht, während der Niederschlag schon kohlensauren Baryt enthält. — Nie war aber der kohlensaure Baryt in einem bestimmten Verhältnisse zum Schwefelquecksilber anzutreffen und es ist stets eine geringere Menge aufgefunden worden, als bei der Voraussetzung, dass in der Kohlensäure die andre Hälfte des Kohlenstoffs in Knallquecksilber enthalten sei, zu erwarten war.

Salpetersäure soll in der Hitze aus dem Knallquecksilber Kohlensäure, Essigsäure und salpetersaures Quecksilbermonoxyd bilden.

In Berührung mit rauchendem Vitriolöl verpufft das Knallquecksilber. Verdünntere Schwefelsäure zersetzt es ohne Verpuffung und Gasentwicklung; das sich ausscheidende weisse Pulver soll nach Howard oxalsaures Quecksilbersemioxyd, nach Berthollet schwefelsaures sein.

Aetzkali soll nach Pagenstecher in der Kälte nicht auf Knallquecksilber wirken, in der Siedhitze aber Quecksilbermonoxyd abscheiden und eine Flüssigkeit geben, welche beim Abdampfen nur kohlensaures Kali hinterlasse; Barytwasser soll auch kochend nicht darauf einwirken. Dahingegen gab Liebig anfangs an, dass Kali, Baryt, Strontian und Kalk in wässrigen Auflösungen mit Knallquecksilber gekocht, Quecksilbermonoxyd ausscheide, ohne Entwicklung von Ammoniak und dass beim Abkühlen der Flüssigkeiten gelbe verpuffende Flocken und Nadeln sich niederschlagen; in den nämlichen alkalischen Flüssigkeiten erzeuge Salpetersäure einen weissen, durch Stoss

stark verpuffenden Niederschlag. Nach späteren Angaben Liebig's, die Berzelius als die richtigen angenommen hat, sollen die ätzenden Alkalien Quecksilbersemioxyd ausscheiden. Aus der bei Anwendung von Kali entstehenden Flüssigkeit entstehen beim Abkühlen gelbe, sternförmig vereinigte Krystalle, welche beim Erhitzen detoniren, aber beim Wiederauflösen nicht wieder anschiessen: die Flüssigkeit wird nur milchig. Statt der Krystalle scheidet sich, wahrscheinlich wenn das Kochen zu lange gedauert hat, bisweilen ein gelbes, nicht explodirendes Pulver ab.

Schischkoff hat Folgendes über die Einwirkung der AlkaliAuflösung auf KnallQuecksilber angegeben. Selbst eine concentrirte Kalilösung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf KnallQuecksilber. Wenn man aber die Kalilösung erwärmt und kleine Portionen KnallQuecksilber einträgt, so entsteht jedes Mal eine heftige Reaction; die Flüssigkeit erwärmt sich bis zum Aufkochen, es bildet sich ein olivenfarbener Körper und in der Flüssigkeit hat man cyansaures Kali. Während dieser Reaction findet keine AmmoniakEntwicklung statt, aber wohl auf Zusatz einer Säure (!). Ein Theil des Stickstoffs ist im Niederschlage enthalten, denn beim Uebergiessen desselben mit ChlorWasserstoff bildet sich Quecksilbersemichlorid und Alembrothsalz. Dieser olivengrüne Niederschlag galt früher für Quecksilbersemioxyd.

In heissem Aetzammoniak löst sich das Knallquecksilber auf und es erscheinen beim Erkalten körnige Krystalle von gelber Farbe und stark verpuffender Eigenschaft; nach längerem Kochen fällt beim Erkalten ein weisser, nicht verpuffender Körper nieder. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich beim Stehen an der Luft angeblich unverändertes Knallquecksilber in Krystallhäuten wieder aus.

Die Einwirkung des Chlor- und Iod-Kaliums auf das Knallquecksilber ist völlig verschieden von der auf das Knallsilber. Sie ist zuerst von Leon Schischkoff sehr gründlich untersucht worden; ziemlich zu gleicher Zeit erschien eine Abhandlung von Liebig über den nämlichen Gegenstand, aber mit soviel Fehlern in den Zahlen, dass dieser Theil fast gar nicht gebraucht werden kann. Erster giebt über diese Einwirkung Folgendes an:

Zu einer beinahe gesättigten und bis zum Kochen erhitzten Auflösung von Chlorkalium wird feuchtes KnallQuecksilber unter beständigem Umrühren eingetragen, bis das Ganze sich hellgelb färbt, und doch kein KnallQuecksilber auf dem Boden des Gefässes zurückbleibt. Aus der heissfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen ein weisser käseartiger Körper aus, durch welchen die ganze Flüssigkeit erstarren kann. Durch Abdampfen der Mutterlauge, sowie der Waschwasser wird noch mehr von diesem Körper erhalten, mit welchem sich zuletzt etwas von dem gelben Körper, der gleich anfangs die gelbe Farbe bedingt, mit absetzt. Endlich bleibt eine Mutterlauge, welche ausser Chlorkalium Quecksilbermonochlorid enthält. Der käseartige Körper ist eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit dem Kalisalze einer eigenthümlichen Säure, welche Verbindung wegen leichter Zersetzbarkeit nicht analysirt ward: dieselbe lässt sich leicht durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff auflösen, und durch Kochen der reinen Salzauflösung mit Quecksilberoxyd wieder herstellen. Als etwas bemerkenswerthes wird

bezeichnet, dass das Quecksilber in dieser Verbindung sich nicht durch Aetzkali, durch IodKalium und durch metallisches Kupfer nachweisen lasse.

IodKalium wirkt zwar auch zersetzend auf das KnallQuecksilber, aber in etwas andrer Art: es bildet sich auch IodQuecksilber und offenbar das nämliche Kalisalz, aber die Flüssigkeit wird bei stärkerem Erhitzen dunkler gelb und endlich kirschroth; beim Abkühlen scheiden sich glänzende, weisse kleine Blättchen aus, welche höchst explosiv sind; diese Krystalle sind in Wasser und Weingeist unlöslich und röthen sich, im trocknen Zustande dem Tageslichte ausgesetzt nach und nach in Folge der Bildung kleiner Krystalle von IodQuecksilber; da in 1,578 dieser Krystalle 0,827 metallisches Quecksilber (= 52,4 %) gefunden ward, so ist wohl die Formel $KI + 2\,Hg_2C_4N_2O_4$ anzunehmen, wornach sich 54,5 % Quecksilber berechnen. (Bei Annahme von 6 O berechnen sich 52,4 % Quecksilber!) Aehnliche Verbindungen sollen auch mit Chlor-Kalium, -Natrium und -WasserstoffAmmoniak bestehen.

Wird die Lösung des Knallquecksilbers in IodKalium bis zum Kochen erhitzt, so färbt sie sich allmälig dunkler und endlich bildet sich ein reichlicher brauner Niederschlag, welcher sichtbar mit rothem IodQuecksilber vermischt ist. Die filtrirte Flüssigkeit entwickelt beim Abdampfen im Wasserbade bei einer gewissen Concentration Ammoniak und der Rückstand braust mit Säuern auf. Diese Reaction beobachtet man bei Anwendung der Chloride nicht.

Das in beiden Fällen entstandene Kalisalz was man wie gesagt von vorhandenem Quecksilberoxyd durch SchwefelWasserstoff leicht befreien kann, krystallisirt aus heisser Auflösung bei schneller Abkühlung in kleinen, seidenartigen Nadeln, wodurch bei gehöriger Concentration die Flüssigkeit erstarren kann; bei langsamer Verdampfung der Auflösung entstehen grosse, sehr regelmässige Krystalle des monoklinoëdrischen Systems. Es löst sich in 10 Th. kalten Wassers, nicht in Weingeist und Aether. Beim Erhitzen bis auf 225° bleibt es unverändert, entwickelt aber in höherer Temperatur unter Schmelzen CyanWasserstoff, wird dann schwarz und verpufft endlich mit rothem Lichte. Langsam bis zum Rothglühn in bedecktem Tiegel erhitzt, erhält man weisses cyansaures Kali mit etwas CyanKalium vermischt. Da man 0,873 ChlorKalium aus 2,001 des Kalisalzes erhielt, so berechnen sich 22,89% Kalium oder 27,52% Kali; der Stickstoffgehalt ward zu 25,20% bestimmt; aus welchen Bestimmungen sich die Formel $KaO + H_2C_6N_3O_5$ ergiebt, wornach man 23,44% Kalium oder 28,23 Kali und für Stickstoff 25,12% erhält. Liebig hat 27,79% Kali angegeben.

Die Säure, welche in diesem Kalisalze enthalten ist, hat im freiem Zustande die Formel $H_3C_6N_3O_6$ und kommt hierin mit der Cyanursäure überein. Sie ist deshalb *Isocyanursäure* genannt worden; weil sie aber aus dem Knallquecksilber, dem Quecksilber*fulminat,* dargestellt worden ist, hat sie auch den Namen *Fulminursäure* erhalten.

Das *Natron*salz krystallisirt in langen Prismen und löst sich leichter in Wasser auf als das Kalisalz; auch im Weingeist ist es löslich.

Das *Ammoniak*salz ist dem Kalisalze isomorph, diesem sehr ähnlich, aber in kaltem Wasser leichter auflöslich; beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt es in feinen, äusserst glänzenden Nadeln; in Weingeist und Aether ist es unlöslich. Es hält Erhitzung bis 150° ohne Verändrung aus, in höhe-

ren Temperaturen verpufft es wie andre isocyanursaure Salze; bei vorsichtiger Erhitzung schmilzt es, schwärzt sich, entwickelt CyanWasserstoff, Ammoniak und später CyansäureHydrat, was in dem obern Theile der Röhre mit Ammoniak zusammentretend Harnstoff bildet. Da Liebig 11,94% Ammoniak fand, muss das Salz $= H_3NHO + H_2C_6N_3O_5$ sein; die Bestimmung des Wasserstoffs, Kohlenstoffs und Stickstoffs bestätigt diese Formel vollständig. H. Ogden R. Rood aus New Hawen hat über das Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögen genauere Angaben mitgetheilt in den Ann. d. Ch. u. Pha. XCV. 288.

Das *Baryt*salz bildet bei Vermischung concentrirter Auflösungen von isocyanursaurem Kali oder Ammoniak und von Baryumchlorid einen Brei von feinen, kurzen weissen Prismen oder Nadeln, welche in vielen heissem Wasser zu lösen sind, um sie aus dieser Auflösung bei langsamem Erkalten wieder anschiessen zu lassen; sie erscheinen in einzelnen harten, häufig rhombischen Prismen mit makrodiagonalem Doma an den Enden; sie sind farblos und durchsichtig und geben erst bei 150 bis 180° 8,52 bi 8,95% Wasser aus, wobei sie undurchsichtig werden; in höheren Temperaturen verhält sich das Salz wie das vom Kali. Es ist zusammengesetzt nach der Formel $BaO + H_2C_6N_3O_5 + 2HO$.

Die Salze von *Lithion, Kalk* und *Magnesia* sind in Wasser und Weingeist löslich.

*Kadmium*lösung wird durch die Auflösung des Kalisalzes nicht gefällt; ebensowenig wird *neutrales* essigsaures *Bleioxyd* verändert, dahingegen entsteht mit *basisch* essigsaurem *Bleioxyd* ein weisser krystallinischer Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist und aus dieser Lösung beim Erkalten in gelblichen harten Krystallen anschiesst, sie enthielten nach Liebig 64% Bleioxyd und sind also, dem angewandten Acetate entsprechend, nach der Formel $2PbO + H_2C_6N_3O_5$ zusammengesetzt.

Isocanursaures Silberoxyd entsteht in der Kälte als dicker krystallinischer Niederschlag, welcher in kochendem Wasser löslich ist und aus dieser Lösung beim Erkalten in schönen, weissen, seidenglänzenden, zu Bündeln vereinigten Nadeln anschiesst. Dieses Salz schwärzt sich im Lichte nicht, verändert sich auch nicht bis 150° erhitzt; in höhern Temperaturen verpufft es ohne Knall unter Entwicklung von CyanWasserstoff. Es besteht nach den übereinstimmenden Versuchen von Schischkoff und von Liebig aus $AgO + H_2C_6N_3O_5$.

Auflösungen von *Quecksilber*-Semioxyd- und Monoxyd-Salzen werden durch die Auflösung des Kalisalzes nicht gefällt. Quecksilbermonoxyd löst sich in heisser freier Säure auf: aus der Flüssigkeit erscheinen beim Abkühlen käseartige Massen, desgleichen bei der Einwirkung von ChlorKalium auf Knallquecksilber entstehen.

Als charakteristisch wird ein Salz von *Kupferoxyd* und *Ammoniak* angesehen, was entsteht, wenn Isocyanursäure zur Lösung eines Kupfersalzes in Ammoniak gesetzt wird, unter Anwendung von Siedhitze; beim Abkühlen setzen sich prachtvolle, glänzende dunkelblaue Prismen ab, welche an der Luft und sogar in einer Temperatur von 150° unveränderlich sind, in höhern Temperaturen aber unter Verpuffung sich zersetzen. Dieses Salz ist in Wasser beinahe unlöslich, in Aetzammoniak sehr schwer löslich und es können daher

durch dasselbe sehr kleine Mengen von Isocyanursäure abgeschieden werden. — Mit Cyanursäure besteht zwar ein ähnliches Salz, aber von andrer Farbe. — Mit Kupferoxyd gemengt entwickelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak und daher ist die Zusammensetzung des Salzes nur durch die Bestimmung des Kupferoxydes ermittelt worden: Schischkoff fand nämlich 16,23% Kupfer (= 20,42% Kupferoxyd, die Formel CuO + $H_2O_6N_3O_5$ + $2 H_3N$ lässt 16,49% Kupfer (= 20,61% Kupferoxyd) berechnen. Die Wirkung des Kupferoxyds auf das Salz spricht vielleicht für die Combination der Säure mit Ammoniak; allein für diese Annahme fehlt es an Wasser; die dann aufzustellende Formel müsste sein: $H_3NHO\ H_2C_6N_3O_5$ + H_3NCuO, wornach sich nur 19,70% Kupferoxyd berechnete.

Essigsaures *Eisenmonoxyd* mit einem isocyanursaurem Salze erhitzt, liefert prächtige hellgrüne Krystalle von isocyanursaurem Eisenmonoxyd, ohne alle Nebenreaction.

Aus dem Blei- und dem Silber-Salze lässt sich durch Schwefelwasserstoff (aus letzterem auch durch verdünnte Salzsäure) die *Säure* abscheiden. Das hier entstehende *Hydrat* bildet in concentrirter wässriger Solution eine syrupdicke Flüssigkeit, welche nachher zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrt; aus der weingeistigen Auflösung schiesst sie bei gehöriger Concentration in kleinen farblosen Prismen an; die wässrige Auflösung röthet Lakmus und schmeckt angenehm sauer. Das Hydrat enthält kein Hydratoid-Wasser, zersetzt sich erst beim Erhitzen bis 145° und verhält sich dann fast wie die Salze. Die Säure zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen. Sie unterbricht die Wasserstoffentwicklung durch Zink, sowie sie der Mineralsäure zugesetzt wird. Ihre concentrirte Auflösung färbt Nadelholz intensiv rosenroth. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $H_3C_6N_3O_6$ = HO + $H_2C_6N_3O_5$ vorgestellt.

Die Säure hat Schischkoff noch mit Harnstoff und Anilin in Verbindung gesetzt: es entstanden in beiden Fällen krystallinische Körper, die Anilinverbindung konnte in feinen, verworrenen Krystallen erhalten werden. Desgleichen stellte derselbe auch den Aether dar, indem er in ein Gemeng von isocyansaurem Kali und concentrirtem Weingeist so viel Chlorwasserstoffgas zuleitete, als zur vollständigen Zersetzung des Kalisalzes nöthig war; ein Uebermaass davon zersetzt den Aether und bildet einen festen krystallinischen Körper. Nach Entfernung des Weingeistes und Chloraethyls durch Erhitzung und nach Auflösung des ChlorKaliums in der eben nöthigen Menge von Wasser, schied sich eine Flüssigkeit von angenehm gewürzhaftem Geruche ab, welche ohne Zersetzung nicht der Destillation unterworfen werden konnte und in weingeistiger Auflösung mit Aetzkali zusammengebracht, schon in der Kälte isocyanursaures Kali lieferte. Zu einer Elementaranalyse fehlte es an hinreichendem Materiale. Liebig hat die Darstellung dieses Aethers ohne Erfolg versucht.

Ueber die Zersetzungen der Säure und ihrer Salze werden noch folgende Beobachtungen gemacht.

Die Isocyanursäure und ihre Salze verpuffen beim Erhitzen. *Concentrirte Schwefelsäure* zersetzt sie ohne Schwärzung, es bildet sich Ammoniak, was sich in der Flüssigkeit vorfindet und es entwickelt ein Gas, was aus Kohlensäure und Kohlenoxyd besteht. Nach späteren Erfahrungen glaubt

Schischkoff einfach nitrirtes Acetonitril erhalten zu haben, ein entzündliches, wie Cyan riechendes, aber mit blauer Farbe brennendes und eine Lösung von essigsaurem Eisenmonoxyd rothfärbendes Gas. Verdünnte *Salzsäure* wirkt fast gar nicht auf die Salze, starke bildet Ammoniak und Kohlensäure; wird die Säure jetzt gesättigt, so entsteht mit Kalk- und Baryt-Salzen ein weisser Niederschlag; war aber das Gemeng aus Salzsäure und Salz bis zur Trockne gebracht worden, so entstehen im wässrigen Auszuge diese Reactionen nicht. Mit *Aetzbaryt* erhitzt zersetzt sich die Isocyanursäure: unter Entwicklung von Ammoniak bildet sich ein weisser Niederschlag, welcher mit Säuren aufbraust und sich auflöst; in der erhaltenen Auflösung erzeugt Aetzammoniak einen Niederschlag, welcher der Vermuthung nach von gleicher Natur ist, wie der nach der Reaction der Salzsäure auf Isocyanursäure mit Kalk oder Baryt entstehende; er enthält Stickstoff, denn mit Aetzkali erhitzt entwickelt er Ammoniak. *Aetzkali* mit der Säure erwärmt giebt viel Ammoniak aus, die Flüssigkeit enthält viel Kohlensäure, giebt aber mit der Säure neutralisirt weder mit Chlorcalcium noch mit Silberlösung einen Niederschlag. Bei Behandlung der Isocyanursäure und aller ihrer Verbindungen mit Natronkalk werden nur zwei Drittel des Stickstoffgehaltes als Ammoniak ausgegeben; das letzte Drittel muss also in einer Verbindung enthalten sein, welche durch das Alkali nicht zur Bildung von Ammoniak disponirt werden kann.

Lässt man auf die Isocyanursäue ein Gemeng von Salpeter- und Schwefel-Säure einwirken, so wird keine Spur röthlicher Dämpfe entwickelt, wohl aber Kohlensäure und Ammoniak gebildet neben einem Körper, welchem der Name *TrinitroAcetonitril* ertheilt worden ist. Als seine Formel wird C_4NX_3 aufgeführt und die Bildung so vorgestellt, dass aus $H_2C_6N_3O_5$ (der an Basen gebundenen Isocyanursäure) $= H_2C_6N_2O + NO_4$ mit $2\,NO_5$ und $3\,HO$ sich bilden $2\,HO$, $2\,NO_4$, H_3N, $2\,CO_2$; der Rest aber $C_4N_2O_4$ vereinigt sich blos mit $2\,NO_4$. Dieser neue Körper sieht aus wie Campher, ist entzündlich, riecht durchdringend und sehr angenehm, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei $41{,}5^0$ und zersetzt sich bei 220^0 unter starker Explosion. Wasser, SchwefelWasserstoff, Weingeist, die Alkalien, Ammoniak u. a. m. wirken sehr heftig darauf ein. SchwefelWasserstoff bringt die für Nitroverbindungen gewöhnliche Reaction hervor (unter Ausscheidung von Schwefel wird H_2N an die Stelle von NO_4 gebracht!), aber ausserdem werden 2 H fixirt; denn $C_4NX_3 = C_4N_4O_{12}$ mit $8\,HS$ geben $8\,S$, $4\,HO$, $C_4X_2Ad.H_2$ oder es ist ein Nitril entstanden, wo 2 H durch $2\,NO_4$ und das dritte H durch H_4N ersetzt sein soll. Diese Verbindung ist weiss, krystallinisch, in Wasser und Weingeist löslich, unlöslich in Aether und entwickelt mit Kali Ammoniak, wobei ein Kalisalz, „welches X einschliesst", entsteht. Durch Behandlung des „vorhergehenden" Körpers (offenbar $C_4N_4O_{12}$) mit Silberoxyd erhält man ein schönes Salz, ziemlich löslich und $36{,}63\%$ Silber enthaltend, entsprechend der Formel $\left.\begin{matrix}C_4X_2Am\\H_3N\,Ag\end{matrix}\right\}O_4$, also „dem Silberammoniumsalze einer von der Essigsäure in der Art sich ableitender Säure, dass man sich in dieser 2 Wasserstoff durch $2\,NO_4$ und das dritte durch Am gerade so ersetzt denkt, wie dieses für jenen Körper selbst angenommen wurde". „Unter Anwendung der genannten Körper wurden

noch einige andre Körper erhalten". (Verf. hat die Beobachtung Schischkoff's soviel als möglich mit dessen eigenen Worten hier mitgetheilt, kann aber dem Formelwerk oder der theoretischen Deutung keineswegs Beifall schenken.) *Salpetrige Säure* zersetzt die Isocyanursäure unter heftiger Gasentwicklung (wahrscheinlich von Kohlensäure und Stickstoff); nach dem Aufhören derselben giebt Silbersolution einen weissen stickstoffhaltigen Niederschlag, die Kalksalze aber keinen.

SchwefelWasserstoffAmmoniak und SchwefelwasserstoffSchwefelKalium wirken selbst beim Kochen nicht auf die Isocyanursäure.

Es ist oben eines gelben Körpers erwähnt worden, welcher bei der Einwirkung des ChlorKaliums auf das Knallquecksilber sich mitbildet. Schischkoff giebt über denselben Folgendes an: Er hat durchaus nichts Krystallinisches, ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich beim Erhitzen ohne Verpuffung; dabei scheidet sich zuerst Wasser ab, alsdann sublimirt kohlensaures Ammoniak und zuletzt geht Quecksilbersemichlorid nebst etwas metallischem Quecksilber in die Höhe. Hieraus ergeben sich die Elemente von selbst. — Starke Kalilauge verändert den Körper auch im Kochen nicht, es findet weder Verändrung der Farbe noch Entwicklung von Ammoniak Statt; letztre tritt aber auf Zusatz von SchwefelKalium augenblicklich ein. — Mit gleichem Theile Wasser verdünnte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf den Körper; beim Erwärmen entweicht etwas Kohlensäure, 75 CC von 10 Gramm oder etwa 1,5% dem Gewichte nach; in der Flüssigkeit findet man nach beendeter Operation Ammoniak mit etwas Quecksilbersemioxyd: Aetzkali entwickelt schon in der Kälte sehr viel Ammoniak und erzeugt einen grauen Niederschlag. — Starke Salzsäure löst den Niederschlag bis auf etwas Quecksilbersemichlorid auf; die Flüssigkeit entwickelt mit Aetzkali kein Ammoniak und erstarrt beim Erkalten zu einer Masse von seidenglänzenden, langen, in Wasser und Weingeist auflöslichen Nadeln, welche nach der Formel $H_3NHCl + 2HgCl + HO$ zusammengesetzt sind; neben diesem Salze war etwas Quecksilberchlorid auskrystallisirt. — Mit IodKaliumauflösung erwärmt liefert der gelbe Körper, während er braun wird, Ammoniak, es geht Quecksilber in Auflösung, in welcher sich ausserdem kohlensaures Kali vorfindet. — ChlorKalium verhält sich dem IodKalium ähnlich, jedoch schwächer und daraus ersieht man, dass das Hauptproduct der Einwirkung des ChlorKaliums auf Knallquecksilber immer von einem Nebenproduct begleitet sein werde und letzteres nicht immer vollständige Gleichartigkeit zeigen dürfte. Wirklich hinterlässt der gelbe Niederschlag auch nach sorgfältigem Aussüssen beim Erhitzen immer etwas ChlorKalium, es bleibt beim Auflösen in Salzsäure etwas Quecksilbersemichlorid zurück und der nach Behandlung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff zu gewinnende Salmiak enthält eine Beimischung einer organischen Säure. Nur mit gehöriger Rücksicht auf diese Umstände wird man zu einer richtigen Beurtheilung der folgenden analytischen Werthe gelangen. Man erhielt 2% Kohlenstoff, 3,1% Stickstoff, 9,22 bis 9,0% Chlor, 82,71, 82,44, 81,54, 83,63% Quecksilber, also 3,21% im Mittel Wasserstoff und Sauerstoff. (Die rohe Formel $Hg_{22^1/_2}H_3C_9N_6Cl_7O_{9^1/_2}$ giebt die Procente: 82,86 Hg, 0,11 H, 1,99 C, 3,09 N, 9,15 Cl und 2,80 O und man könnte vielleicht folgende Zusammenlegung statuiren: $4^1/_2$ HgCy,

$1^1/_7\ HgH_2N$, $7HgCl$, $9^1/_2\ HgO$, und weiter vielleicht: $4^1/_2(HgCy + HgO)$, $1^1/_2(HgH_2N + HgCl)$, bei welcher Annahme $5^1/_2HgCl$ und $5HgO$ übrig blieben. Dass hier nur von einem Gemenge die Rede sein kann, ist wohl an sich klar!)

Auffällig ist es im höchsten Grade, dass bei der Einwirkung von Chlor-, oder BromKalium auf Knallsilber Isocyansäure nicht entsteht, weder in kurzer Zeit, noch bei lang fortgesetztem Kochen. Es wird angegeben, dass bei Einwirkung von SchwefelKalium auf Knallsilber eine Flüssigkeit sich ergebe, aus welcher salpetersaures Silber eine verpuffende Verbindung niederschlägt (was sich bei späteren Versuchen aber nicht bestätigt hat!); isocyanursaures Salz kommt hierbei nicht zum Vorschein.

Man nimmt nach dem Vorbilde der entsprechenden Silberverbindung auch hier eine Quecksilberknallsäure und Salze dieser Säure an, welche aber nicht weiter beschrieben sind; die bekannten wenigen Notizen finden sich unter obigen Angaben über die Zersetzungen des Knallquecksilbers.

KnallKupfer wird, wie angegeben, aus dem Knallsilber oder Knallquecksilber dargestellt, indem man diese Präparate mit metallischem Kupfer in hinreichend fein vertheilter Gestalt digerirt. Mit Knallsilber erhielt Liebig ein grünblaues Pulver, mit Knallquecksilber grüne Krystalle. E. Davy beobachtete, dass bei längerem Stehenbleiben einer Mengung von Kupferfeile mit Knallquecksilber unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sich eine grüne Lösung bildete und ein brauner Bodensatz, den eine Schicht grauer flockiger Substanz bedeckte. Letztere sieht Davy für reducirtes Quecksilber an. Sie lässt sich leicht durch Abschlämmen von dem braunen schweren Pulver abscheiden, was eben so leicht und stark verpufft wie Knallsilber und daher äusserst vorsichtig behandelt werden muss. Mit Vitriolöl verpufft es nicht. Es scheint eine Oxydulverbindung zu sein und Davy glaubt den nämlichen Körper erhalten zu haben, als er über ein Glas mit einer Mengung eines Knallsalzes und Schwefelsäure eine Glasscheibe liegen liess, an deren nach unten gekehrter Fläche mit Wasser angerührtes feines Kupferpulver ausgebreitet war. Nach 48 Stunden war das Kupfer in eine ähnliche braune Masse, welche stark und mit grosser Flamme verpuffte, verwandelt.

Aus jener grünen Flüssigkeit, die mit dem braunen Körper nach der ersten Methode entstanden war, erhält man beim Abdampfen in sehr gelinder Wärme hellgrüne, doppelt sechsseitige Pyramiden und PyramidalDodekaëder, welche mit weisser grosser Flamme und mit stärkerem Knalle als Knallquecksilber verpuffen. Als E. Davy statt reinen Kupfers unechtes Blattgold mit Knallquecksilber und Wasser digerirte, fanden sich nach 4 Wochen ausser dem eben beschriebenen braunen Körper kleine, glänzende weisse Krystalle, welche unter dem Mikroskope als Pyramidal-Dodekaëder und rechtwinklich vierseitige Prismen sich darstellen und einen schwachen Stich ins Blaue zeigten. Diese vorzüglich heftig verpuffenden Krystalle waren in Wasser auch bei Siedhitze unlöslich und lieferten mit Salpetersäure unter Gasentwicklung salpetersaures Kupfer. Höchst wahrscheinlich enthielten diese Krystalle nicht blos Kupfer neben der Knallsäure, sondern wohl auch Zink; E. Davy hält sie für eine besondre Modification des Knallkupfers.

Man nimmt *KnallkupferKalium* an in der Flüssigkeit, welche entsteht, wenn KnallsilberKalium in wässriger Auflösung mit Kupfer digerirt wird; hierbei schlägt sich das Silber nieder; die Flüssigkeit wird durch Kali nicht gefällt und durch Ammoniak nicht gefärbt, scheint auch mit Säuren keinen Niederschlag zu geben; die Reactionen mit Kali und Ammoniak auf Kupfer stellen sich ein, wenn man die Flüssigkeit durch Chlorwasserstoff erst zersetzt.

Von dem *KnallkupferWasserstoffAmmoniak* führt Liebig an, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausser SchwefelKupfer Harnstoff und Schwefelblausäure sich bilde: Gladstone hat diess noch neuerdings durch die nöthigen Versuche bewiesen.

KnallZink, wie das Knallkupfer darzustellen und wie dieses anfangs auch in der Flüssigkeit enthalten. Die ursprünglich farblose Flüssigkeit färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur in längerer Zeit etwas gelb, bei mässiger Erwärmung aber ganz gelb, wobei wie es scheint eine schwache Gasentwicklung eintritt; beide Erscheinungen müsste man natürlich als Zeichen einer Zersetzung oder Verändrung des anfangs aufgelösten Körpers ansehen. Noch deutlicher zeigt sich aber eine Verändrung beim Abdampfen der Flüssigkeit. Schon beim Abdampfen in gewöhnlicher Temperatur setzt sich ein gelbes Pulver ab, dabei aber schiessen geschmacklose, farblose dünne rhomboïdale Tafeln an, von denen sich das gelbe Pulver mit Wasser abspülen lässt und welche sich in Wasser *nicht* wieder auflösen. Sie explodiren bei 195° mit grosser Heftigkeit, auch durch Stoss und Reibung. Concentrirte Schwefelsäure verursacht die Verpuffung, wenn man dieselbe zu den Krystallen fliessen lässt, nicht aber, wenn man den Körper auf die Säure streut. Aetzende Alkalien lösen den Körper vollständig auf. Die durch gelinde Wärme gelb gewordene Flüssigkeit hinterlässt beim Abdampfen eine tiefgelbe spröde Masse, in welcher kleine gelbe Krystalle wahrzunehmen sind. Dieser gelbe Körper ist in kochendem Wasser wenig löslich, in kaltem Wasser wie in Weingeist sogut wie unlöslich; in Aetzammoniak verschwindet er leicht. Er ist etwas weniger heftig verpuffbar, wie die weisse Verbindung, durch concentrirte Schwefelsäure gar nicht. Fehling hat diesen Beobachtungen von E. Davy noch zugefügt, dass die anfängliche vom Quecksilber abfiltrirte Flüssigkeit mit Silberauflösung einen weissen, in heissem Wasser löslichen heftig verpuffenden Niederschlag liefere, mit Chlorwasserstoff den Geruch von Cyanwasserstoff und von Cyansäure ausgebe und beim Abdampfen im Wasserbade einen gelben Rückstand hinterlasse, dessen wässriger Auszug mit Silberauflösung einen weissen nicht explodirenden Niederschlag bilde, dessen unlöslicher Theil aber beim Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak weisses Zinkoxyd liefere und mit Säuren dem Geruche nach CyanWasserstoff entwickle.

Analog wie vom Knallsilber bestehen auch vom Knallzink Verbindungen, in denen ein Theil des Zinks (man nimmt ohne Analyse die Hälfte an) durch ein andres entsprechendes Element ersetzt wird; durch E. Davy's Bemühungen kennt man hier eine viel grössere Anzahl als mit Knallsilber.

KnallZinkWasserstoff, *Zinkknallsäure*, mit der empirischen Formel $HZcC_4N_2O_4$, wird durch Ausfällung des Baryums aus KnallZinkBaryum durch die äquivalente Menge von Schwefelsäure erhalten. Die entstandene Flüssigkeit ist farblos, besitzt einen starken Geruch, der an Blausäure

erinnert und anfangs einen süssen, dann stechenden und zusammenziehenden Geschmack. An der Luft verflüchtigt sich die Säure (vollständig?). In verschlossenen Gefässen wird die Flüssigkeit allmälig gelb und setzt ein gelbes Pulver ab, unter Verlust des Geruches; der jetzt mit Silber erzeugte gelbe Niederschlag explodirt aber noch.

Mit andern Elementen an der Stelle des Wasserstoffs werden die Verbindungen *zinkknallsaure Salze* genannt; dieselben werden entweder durch Zersetzung der Wasserstoffverbindung mit den resp. Oxyden oder deren Carbonaten erhalten oder durch Zersetzung des KnallZinkBaryums in Auflösung durch die genau abgemessenen Aequivalente der resp. Sulphate. Auch ist natürlich die nämliche Methode wie zur Darstellung der Baryum-Verbindung nicht selten anwendbar. Sie werden wohl sämmtlich bei hinreichender Erhitzung zum Verpuffen gebracht.

Berzelius macht im Jahresb. XII. S. 122 aus der OriginalAbhandlung E. Davy's folgende Angaben über die einzelnen zinkknallsauren Salze:

Das *Ammoniak*salz krystallisirt beim Verdunsten in der Wärme aus der syrupösen Auflösung, welche während des Abdampfens gelb geworden ist; sie gesteht später ganz und gar. Das Salz wird an der Luft feucht, zersetzt sich aber nicht auch bei längerer Aufbewahrung, reagirt alkalisch und explodirt mit starkem Knalle und mit gelber Flamme.

Das *Kali*salz krystallisirt in kleinen, farblosen, geraden rhombischen Prismen, die bei gelindem Erhitzen gelb werden; es schmeckt süss und zusammenziehend, färbt Curcume braun, zerfliesst an der Luft, ist in Weingeist unlöslich und scheint beim Aufbewahren sich nicht zu verändern. Es explodirt wie voriges, aber mit blasser röthlicher Flamme, durch Reiben, Stossen, Erhitzung und in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure.

Das *Natron*salz krystallisirt in schiefen, rhombischen Prismen, mit zweiflächiger Zuspitzung und verwittert an der Luft. Es scheint etwas in Weingeist löslich zu sein, gleicht sonst aber dem vorigen.

Das *Baryt*salz wird durch Zersetzung des KnallZinks mit wenig überschüssigem Aetzbaryt erhalten; nach Entfernung des überschüssigen Baryts mittels Kohlensäure verdampft man die klare Flüssigkeit und erhält aus der syrupösen Flüssigkeit Nadeln und vierseitige, platte, durchsichtige und glänzende Prismen, welche an der Luft allmälig gelb werden; es reagirt alkalisch, löst sich in Weingeist und explodirt wie die vorigen Salze.

Das *Strontian*salz, wie das vorige dargestellt, krystallisirt in kleinen durchsichtigen Nadeln, welche selbst nach völliger Abdampfung ihre Durchsichtigkeit behalten; sonst ist es dem Barytsalze gleich.

Das *Kalk*salz, wie das Barytsalz dargestellt, krystallisirt in so kleinen Krystallen, dass sie nicht bestimmbar waren; an der Luft wird es feucht und in der Wärme gelb. In Wasser ist es schwerlöslich, reagirt alkalisch und explodirt wie die vorhergehenden Salze.

Das *Magnesia*salz krystallisirt bei freiwilligem Verdampfen in langen, flachen vierseitigen Prismen. Es ist undurchsichtig, verändert Curcume nicht, löst sich in Wasser leicht auf, ebenso in Weingeist, explodirt wie das Kalisalz, jedoch nicht durch Schwefelsäure.

Die Auflösung von *Alaunerde* in Zinkknallsäure wird beim Abdampfen gelb und hinterlässt eine gelbe, unvollkommen krystallisirte Masse, weder

sauer noch alkalisch reagirend und durch Stoss und Erhitzung schwach explodirend; in Wasser leicht löslich.

Das *Blei*salz fällt beim Vermischen von Lösungen von zinkknallsaurem Baryt und von salpetersaurem Blei als feines weisses Pulver nieder, aus warmen Flüssigkeiten krystallinisch; wie das Silbersalz explodirend.

Das *Silber*salz ist oben schon erwähnt, nach Fehling ein weisser, in heissem Wasser löslicher, heftig verpuffender Niederschlag.

*Quecksilbermonoxyd*salz, durch Fällung mit Quecksilbermonochlorid erhalten, besitzt alle Eigenschaften des gewöhnlichen KnallQuecksilbers.

*Quecksilbersemioxyd*salz, durch Fällung mit salpetersaurem Quecksilbersemioxyd erhalten, zeigt eisengraue Farbe und explodirt durch Stoss und durch Erhitzung, aber schwächer als das vorige, fast wie abbrennendes Pulver.

Ein *Eisen*salz ist bis jetzt darzustellen nicht geglückt. Wird eines der aufgeführten knallsauren Salze mit einer Auflösung eines Eisenmonoxydsalzes vermischt, so entsteht ein brauner Niederschlag und bei hinreichendem Eisensalze findet man weder einen Niederschlag, noch in der Flüssigkeit eine knallende Verbindung.

Das *Nickel*salz ist in Wasser auflöslich, wenn auch nur schwerlöslich; es wird daher erst beim Verdunsten der Flüssigkeit, welche durch Fällung des Knallzinkbaryums durch schwefelsaures Nickel entsteht, in Gestalt einer gelben oder gelbgrünen krystallinischen Kruste erhalten; es explodirt leicht und hinterlässt dabei eine dunkle Substanz, die in concentrirtem Aetzammoniak leicht und mit gelber Farbe sich auflöst. Auch das noch nicht verpuffte Nickelsalz wird von Aetzammoniak gelöst und es bleibt beim Abdampfen ein gelbgrüner, ammoniakalischer Rückstand.

Das *Kobalt*salz krystallisirt in feinen, gelben, prismatischen Krystallen, ist in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in kochendem löslich, löst sich auch in concentrirtem Aetzammoniak auf und explodirt wie die übrigen.

Das *Chromsesquioxyd*salz bildet kleine, gelbgrüne, explodirende Krystalle und ist in Wasser leicht löslich.

Das *Palladium*nitrat erzeugt in Auflösung mit einem zinkknallsauren Salze einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher mit der Zeit sich noch etwas vermehrt, sowie beim Abdampfen der Flüssigkeit; der Körper ist geschmacklos, in Wasser unlöslich, getrocknet olivenbraun und explodirend.

Auch mit *Platin* ward eine in hohem Grade explodirende Verbindung erhalten, als s. g. schwefelsaures Platinoxyd mit KnallzinkBaryum gefällt ward; dieselbe schoss beim Abdampfen der Flüssigkeit in kleinen gelbbraunen rhombischen Krystallen an; ein Theil schien mit dem schwefelsauren Baryt gemengt niederzufallen; dieser Niederschlag verzischte beim Erhitzen.

Endlich erschien aus einer dünnen, möglich reinsten *Gold*auflösung durch KnallzinkBaryum langsam ein braunes Pulver, welches nach dem Trocknen chocolatfarbig und explodirend war. Salzsäure löst in der Kälte vollständig, Salpetersäure aber hinterlässt einen dunkelgelben, in Salzsäure löslichen Rückstand; in Aetzammoniak, sowie in concentrirter Schwefelsäure löst er sich vollständig auf; aus letztrer Auflösung fällt Wasser einen purpurfarbenen Körper. — Die Flüssigkeit, aus welcher der eben beschriebene

braune Körper niedergefallen war, lieferte beim Abdampfen kleine gelbe, sechsseitige Prismen, die sich im Wasser nicht wieder auflösen, auch nicht in Salzsäure, wohl aber in Salpetersalzsäure; übrigens detonirten diese Krystalle ebenfalls und hinterliessen hierbei metallisches Gold.

KnallEisen und **KnallNickel.** Beide sind durch Digestion von Knall-Quecksilber mit Eisen oder Nickel und Wasser erhalten worden. Ueber letzteres, was nur der Analogie nach angenommen wird, fehlen weitere Notizen. Das erstere ist in der gelben Flüssigkeit enthalten, welche vom ausgeschiedenen Quecksilber abfiltrirt wird. Dieselbe liefert mit Blei- und mit Silber-Auflösungen explodirende Niederschläge, bei keiner andern Behandlung aber war eine knallende Verbindung zu erhalten. Beim Erhitzen wird die Flüssigkeit weinroth, dann schwarz und blau und es scheidet sich ein gleichfarbiger Niederschlag aus; der endlich bleibende Rückstand sieht braun aus und hat keine Verpuffungsfähigkeit. Auch ohne Anwendung von Wärme, auch unter Abschluss der atmosphärischen Luft erfolgt dieselbe Zersetzung. Die frisch bereitete Flüssigkeit (mit dem vermutheten Knall-Eisen) färbt sich durch die gewöhnlichen Säuren tief roth, welche Färbung nach einigen Stunden wieder verschwindet; sie besitzt aber den Geruch nach „Knallsäure“ und nach Blausäure. Mit Aetzkali entsteht ein dunkelgrüner, bald braunwerdender Niederschlag.

Es kann nicht geleugnet werden, dass an den beschriebenen s. g. knallsauren Salzen mancherlei an Salzen sonst nicht beobachtete Abweichungen sich darbieten. Es muss gewiss auffallen, dass zwei Körper von völlig gleicher Zusammensetzung wie cyansaures Silber und Knallsilber sich so ausserordentlich verschieden verhalten: während das erste Salz im Feuer nur zischend und gefahrlos sich zersetzt, erfolgt beim Erhitzen des knallsauren Salzes eine im Verhältnisse der Masse ausserordentlich starke und daher sehr gefährliche Explosion, selbst in ganz offenen Gefässen; während das eine mit den ätzenden Alkalien und noch bestimmter mit den Chloriden aller Elemente, welche man angewandt hat, sich vollständig zersetzt, erleidet das andre eine Zersetzung nur zur Hälfte, ausser durch ChlorWasserstoff, welcher allerdings die vollständige Zersetung des Knallsilbers schnell herbeiführt und zwar so, dass aus den Zersetzungsproducten die ursprüngliche knallende Verbindung auf keine Weise wieder zu erhalten ist. Auch ist nicht zu übersehen, dass die Cyansäure die Verbindung mit den stärkern Basen aufgeben kann, dass sie dann noch mit Wasser vereinigt vorkommt und in diesem Zustande herkömmlich *frei* heisst, dass aber die Knallsäure ohne ein Element der Silbergruppe (Ag, Hg, Cu, Zc), vielleicht auch Eisen, Nickel und Kalium noch nicht gesehen worden und ohne die erstgenannten Elemente für längere Zeit nicht zu erhalten gewesen ist.

Diese Unterschiede können natürlich in nichts Anderm begründet sein, als in einer andern Gruppirung der kleinsten Theilchen und darüber hat man verschiedene Vorstellungen gefasst und vertheidigt.

Als Liebig, der, zuerst allein, die Mischung des Knallsilbers kennen zu lernen sich bemüht hatte, darauf mit Gay-Lussac die jetzt allgemein angenommene experimentelle Formel AgC_2NO_2 aufstellte, war man auch beschäftigt gewesen, eine grosse Anzahl von oxalsauren und weinsauren

Doppelsalzen genauer zu studiren. Man fand nun wie natürlich eine gewisse Analogie zwischen den knallsauren und einigen weinsauren Doppelsalzen, und zwar darin, dass in beiden gewisse Basen durch die Alkalien nicht fällbar waren, wie z. B. Kupferoxyd und Antimonoxyd aus den weinsauren Doppelsalzen mit Kali und Silberoxyd aus dem s. g. knallsauren Silberoxyd-Kali. Aber Liebig macht schon Ann. de Chim. et de Phys. XXIV. 304 darauf aufmerksam, dass „die gewöhnlichen Reagentien, wie z. B. Blutlaugensalz, Galläpfelauszug u. a. m. in den meisten dieser Doppelsalze die darin enthaltenen Metalloxyde anzeigten; dass aber die Fulminate noch darin sich von den weinsauren Doppelsalzen unterschieden, dass die Säure der Fulminate nicht ohne Silber oder Kupfer u. a. m. bestehen könne, so dass, wenn man diese Oxyde, die man vielmehr als Elemente der Säure betrachten müsse, hinwegnimmt, die Säure zersetzt wird, während man den weinsauren Doppelsalzen die Metalloxyde entziehen könne, ohne die Weinsäure zu verändern. Diese Oxyde seien von der Weinsäure völlig unabhängig, was hinsichtlich der Metalle in den Fulminaten keineswegs der Fall sei und sie nähern sich hierin sehr den Hydrocyanaten".

In einer spätern Abhandlung von Liebig und Gay-Lussac (Ann. de Ch. et de Phys. T. XXV. p. 303) finden sich etwa folgende Aeusserungen über die Verbindungsweise der Bestandtheile im Knallsilber. „Silber kann ein wesentliches Element der Knallsäure nicht sein, denn sonst müsste man ebenso viel besondre Säuren annehmen, als es Metalle gebe, ja selbst von solchen, die weit verschieden seien vom Silber (wie Zink!) und deren Oxyde den Sauerstoff schwierig abgeben (wie Zinkoxyd). Da nun zudem die Fulminate grosse Aehnlichkeit mit den weinsauren Salzen zeigen, auch mit den unterschwefligsauren Salzen, so erscheint es äusserst wahrscheinlich, ja fast gewiss, dass die Cyansäure oder eine Säure aus 1 At. Cyan und 1 At. Sauerstoff bestehend, enthalten." In diesen Aeusserungen erkennt man leicht Gay-Lussac's Einfluss.

Im Jahre 1838 stellte Liebig seine Theorie von den mehrbasischen Säuren auf; gegen einige der zu Grunde gelegten Thatsachen hat Berzelius im XIX. Jahresb. mehre wie es scheint unerledigte Einwürfe vorgebracht. In der betreffenden Abhandlung (Ann. der Pharm. Bd. XXVI. p. 145 ff.) unterscheidet nun Liebig die beiderlei Salze, cyansaure und knallsaure, dadurch, dass die ersten nur 1 Aequiv. Basis, die letztern immer 2 Aequ. enthielten. Die Formeln wären also für die Silbersalze: $AgO + C_2NO$ und $2AgO + C_4N_2O_2$ und für 1 Aequ. von Silberoxyd im letztern könne auch eine andre Basis eintreten, so z. B. HO, KaO u. a. m.

Diese sehr einfache Vorstellung findet zwar in den phosphorsauren, weinsauren, oxalsauren und andern Salzen eine nicht unbeträchtliche Stütze. Die Vergleichung scheint aber demohngeachtet nicht richtig zu sein. Die Aehnlichkeit der Fulminate mit den weinsauren Salzen (diese wurden im Anfange vorzugsweis genannt) ergiebt sich bei genauerer Untersuchung blos in den Salzen, welche zwei Basen neben der Masse, die man bei den Fulminaten Knallsäure nennt, enthalten: sie liegt auch blos eben in der Gegenwart zweier Basen. Denn eine gar wohl zu beachtende Verschiedenheit hat schon Liebig *selbst* hervorgehoben (diese S. oben). Eine andre nicht weni-

ger Aufmerksamkeit verdienende Verschiedenheit wird darin sichtbar, dass s. g. saure weinsaure Salze, sowie dergleichen Salze von andern Säuren, nur von Ammoniak und den (leicht auflöslichen) Alkalien dargestellt werden konnten, s. g. saure knallsaure Salze hingegen nur von den Oxyden des Silbers, Quecksilbers, Kupfers und Zinks bekannt sind. Wo saure Salze von andern Säuren (Tellur-, Chrom-, Wolfram-Säure) auch mit diesen und andern Metalloxyden angegeben werden, da existiren ganz bestimmt dergleichen auch von den Alkalien. Ferner zeigt sich ein Unterschied zwischen knallsauren und weinsauren Salzen in der Art ihrer Zersetzung. Einfache weinsaure Salze von Quecksilbersemioxyd, sowie von Silber werden durch Aetzkali eben so vollständig wie die salpetersauren und schwefelsauren Salze dieser Basen zersetzt; ebenso vollständig ist die Zersetzung des weinsauren Zinkoxyds durch kohlensaures Natron: die knallsauren Salze von Silber (Quecksilber) und Zink werden jedoch durch ätzende und kohlensaure Alkalien höchstens nur zur Hälfte zersetzt. Die weinsauren Salze von Quecksilbersemioxyd und von Silber werden ebenso vollständig wie durch Kali durch eine Menge von Chloriden, Salmiak, Chlor-Kalium, -Natrium, -Baryum, -Calcium, -Magnesium, -Nickel, -Eisen zersetzt, wohl auch durch alle entsprechenden Bromide (BromKalium ist blos probirt worden!), ferner durch IodKalium: knallsaures Silber aber durch dieselben Chloride und Bromide anfangs nur zur Hälfte, bei längerem Kochen zwar vollständig, aber mit Verändrung der s. g. Knallsäure; auf KnallQuecksilber ist die Einwirkung des Aetzkalis des Chlor- und IodKalium ganz eigenthümlich: die Knallsäure verschwindet jeden Falles. Diese Verschiedenheit der Zersetzbarkeit der resp. Salze kann nicht in der Eigenschaft der Knallsäure beruhen, zweibasisch zu sein. Auch wird durch diese Vorstellung die verpuffende Eigenschaft der Fulminate nicht erklärt; denn wenn die einbasische und die dreibasische Säure (letzte hier unangefochten!) nicht detoniren, was mag der Grund sein, dass die in der Mitte liegende vermeintliche zweibasische Säure diese Eigenschaft in so fürchterlichem Grade besitzt? Endlich ist es möglich, aus Monophosphaten, zumal der Alkalien, Semi- und Trienti-Phosphate darzustellen, und umgekehrt aus Semi- und Trienti-Phosphaten die Monophosphate; auch sind Cyanurate in cyansaure Salze überzuführen, allerdings nicht umgekehrt (es ist zwar behauptet worden, wenn man cyansaures Kali mit dem halben Aequiv. von Essigsäure versetze, entstehe cyanursaures Kali, aber die Behauptung beruht auf einem Irrthume!): von Fulminaten ist nicht bekannt worden, dass dergleichen aus irgend einer Cyanverbindung, also auch nicht aus cyansauren oder cyanursauren Salzen sich hätten bilden lassen.

Die eben besprochene Vorstellung von der Zusammensetzung der Fulminate ist mit einer, die Aeusserung jedes andern Gedankens ungerecht und schmälig niederdrückenden Härte vertheidigt worden und doch von Einem der beiden, durch geistreiche Behandlung der Chemie ausgezeichneten Männer, von welchen sie ausging, selbst gewisser Maassen aufgegeben worden; denn er sagt (Ann. der Pharm. XXVI [1838] S. 147): „So gross auch der Unterschied zwischen den verschiedenen Phosphorsäuren und cyansauren Salzen im Allgemeinen sein mag, so bleibt nichts destoweniger bei beiden Klassen eine dreifache verschiedene Constitution als die Ursache ihrer Eigenthümlichkeit unverwerflich." Diess wird gewiss Niemand leugnen!

Die der Zeit nach zunächst gewagte Erklärung von der Verschiedenheit des cyansauren Silbers und des Knallsilbers ging vom Verf. aus, welcher annahm, das Knallsilber bestehe aus AgCy + (AgO + CyO_3). Nach dieser Vorstellung ergiebt sich von selbst, dass durch die Alkalien und die Chloride der Alkalimetalle immer nur die Hälfte des Silbers ausgeschieden wird; denn die Zersetzung wird immer nur das Sauerstoffsalz treffen, nicht das Cyansilber. Letzteres sollte zwar nach Ittner durch die ätzenden Alkalien gänzlich unzersetzbar sein; diess ist jedoch nur bis zu einem gewissen Grade und unter gewissen Umständen wahr. Reines, in keiner Verbindung gegebenes Cyansilber wird durch die ätzenden Alkalien (nicht durch Magnesia) zur Hälfte zersetzt, natürlich beim Kochen viel leichter und schneller. Aber das in verschiedene Verbindungen versetzte Cyansilber ist oft ganz unveränderlich. So entsteht in der Auflösung von Cyan-Silber-Kalium, -Natrium, -Baryum, -Calcium durch kein ätzendes Alkali irgend ein silberhaltiger Niederschlag. Dass CyanSilber-Kalium oder -Natrium durch die Chloride der Alkalimetalle und vieler andrer Elemente nicht gefällt werde, ist eine sehr bekannte Sache. Verbindungen des Silbercyanids mit einer Sauerstoffsäure oder mit Sauerstoffsalzen sind allerdings sonst nicht bekannt, wenigstens nicht von einer gleichen oder ähnlichen Festigkeit, wie sie hier vorausgesetzt werden muss. Die bekannten Verbindungen des Cyan-Silbers oder -Quecksilbers mit den salpetersauren Salzen von Silber und von Quecksilberoxyd können aus verschiedenen Ursachen zu den hier nöthigen Versuchen nicht angewandt werden. Man kann aber annehmen, dass zwischen dem Cyansilber und der Sauerstoffsäure oder dem Sauerstoffsalze im Knallsilber eine ähnliche Verwandtschaft vorhanden sei, wie z. B. zwischen Aethyloxyd und Schwefelsäure. Fasst man dieses Alles zusammen, so wäre wohl die Erscheinung erklärt, dass die Hälfte des Silbers durch Aetzkali oder ChlorKalium nicht gefällt wird.

Aber, hat man gesagt, die Ausfällbarkeit des Silbers nur zur Hälfte mache es durchaus nicht nothwendig, das durch die Chloride der Alkalimetalle nicht fällbare Silber in einer andern Verbindung als mit Sauerstoff anzunehmen; denn durch SchwefelKalium werde alles Silber gefällt und aus der vom Schwefelsilber abfiltrirten Flüssigkeit gebe Silbersolution wieder Knallsilber und indem die knallsauren Salze zum Theil (?) durch doppelte Zersetzung vollständig sich umwandeln lassen, z. B. Knallzink durch salpetersaures Silber in Knallsilber, zeige sich gleichfalls, dass kein Aequiv. Metall in gepaarter Verbindung enthalten sei. Dergleichen Argumente zur Bekämpfung einer unliebsamen Meinung sind nicht von grossem Gewichte. Jene vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit könnte sehr wohl KaCy + $KaOCyO_3$ enthalten (freilich nicht KaN + $KaOC_4NO_3$!) und man darf behaupten (die Richtigkeit der Beobachtung im Allgemeinen nicht beanstandet!) diese Verbindung könne sich wohl eine Zeit lang erhalten, möchte sich aber beim Abdampfen und bei längerem Stehen an der Luft zersetzen; dass sich CyanKalium an der Luft zersetzt, ist eine bekannte Sache und dass $KaO\,CyO_3$, oxycyansaures Kali, unter gleichen Umständen sich zersetzen werde, lässt eine Menge von Analogien wohl vermuthen, wie z. B. das nahestehende cyansaure Kali. Kommt aber zu einer Flüssigkeit, welche KaCy + $KaO\,CyO_3$ enthielte, salpetersaures Silber hinzu, so müsste sich

wieder AgCy und $AgOCyO_3$ bilden, welche vereinigt Knallsilber ausmachen. Was den zweiten Einwurf betrifft, die Bildung des Knallsilbers aus Knallzink durch salpetersaures Silber, so ist es zuerst eine Thatsache, dass Zinkcyanid mit salpetersaurem Silber digerirt, sehr rasch durch Austausch der Bestandtheile Silbercyanid und salpetersaures Zink bilde, eine Thatsache, die sich bei einiger Freiheit von Vorurtheilen sehr bestimmt voraussehen liess, obgleich Cyansilber durch metallisches Zink zersetzt wird. Dann aber, wie es allbekannt ist, dass essigsaures Zinkoxyd mit salpetersaurem Silber bei gehöriger Concentration der Auflösungen einen Niederschlag von essigsaurem Silber giebt, wenn auch letzteres mit metallischem Zink wieder essigsaures Zinkoxyd liefert unter Ausscheidung von metallischem Silber, warum sollten nicht auch oxycyansaures Zinkoxyd und salpetersaures Silber ihre Bestandtheile austauschen, oxycyansaures Silberoxyd aber mit metallischem Zink oxycyansaures Zinkoxyd und metallisches Silber liefern können? In beiden nach obiger Theorie anzunehmenden Theilen des Knallzinks ($ZcCy + ZcOC_2NO_3$) bewirkt also salpetersaures Silber eine analoge Umwandlung und es muss demgemäss Knallsilber ($AgCy + AgOC_2NO_3$) neben $ZcONO_5$ entstehen.

Als ein Punkt gegen die vorgetragene Ansicht kann betrachtet werden, dass mit der Oxycyansäure und deren Salzen immer ein Metallcyanid innig verbunden vorgestellt, und dass sogar angenommen werden müsste, es finde die Säure im Metallcyanide eine Stütze ihres Bestehens. Lassen wir auch vor der Hand diesen Punkt auf sich beruhen, so darf doch wenigstens im Allgemeinen nicht übersehen werden, dass es Cyanide giebt, welche die Eigenschaft besitzen, mit Sauerstoffsalzen sich zu vereinigen; dass es verschiedene Grade der Anziehung geben werde, ist wohl mit der grössten Bestimmtheit vorauszusetzen, wenn man vielleicht zur Zeit auch nur wenige Glieder kennt. Man kann auch auf Analogien bei den phosphorsauren und arsensauren Salzen hinweisen.

Gegen die hier wieder vertheidigte Ansicht von der Zusammensetzung des Knallsilbers ist ferner eingewandt worden, durch Sauerstoffsäuren, wie verdünnte Schwefelsäure und Oxalsäure, werde das Knallsilber vollständig zersetzt, also auch das darin angenommene Silbercyanid, was ganz gegen seine Art und Weise im isolirten Zustande sei; ebenso werde das Knallsilber durch wasserhaltige Magnesia zersetzt, und kohlensaures Ammoniak erzeugt, wozu auch nicht Cyansilber beitragen könne. Die Wirkung der verdünnten Säuren (Schwefelsäure, Oxalsäure) beweist aber keineswegs, dass im Knallsilber Silbercyanid nicht enthalten sei. Denn dasselbe ist im Knallsilber nicht im isolirten Zustande zugegen, und die Sache verhält sich wie in jenen Flüssigkeiten, welche man durch Einleiten von Chlor in Kalkbrei oder in Auflösungen von kohlensaurem Kali oder Natron erhält: hier sind nicht einmal chemische Verbindungen vorhanden, sondern nur Gemenge von Chloriden und s. g. unterchlorigsauren Salzen: leitet man in eine solche Flüssigkeit kohlensaures Gas, so wird die Chlorine so gut wie vollständig wieder entwickelt, auch aus dem entstandenen Chloride, trotzdem, dass dieses für sich durch Kohlensäure bekanntlich nicht angegriffen wird. Wenn aber CyanKupfer und CyanZink im Knallkupfer und Knallzink durch Sauerstoffsäuren zersetzt werden, so ist diess eben nichts Besonderes,

diese Verändrung erleiden sie leicht im isolirten Zustande, noch leichter in Berührung mit oxydirenden Mitteln.

Für das Vorhandensein von Cyanid in den Fulminaten könnte die neuerlich sorgfältiger ermittelte Zusammensetzung des KnallQuecksilbers insofern als eine Art von Beweis betrachtet werden, als man nicht genöthigt ist, nach der vorgetragenen Ansicht das sonst nicht beobachtete Semicyanid neben dem oxycyansauren Salze im KnallQuecksilber anzunehmen. Nach einer Angabe Liebigs (Ann. de Chim. et de Phys. XXXIII 213), die auch Berzelius als richtig angenommen hat, ob sie gleich mit früheren von Liebig nicht übereinstimmt, sollte im Knallquecksilber Semioxyd enthalten sein. Berzelius hat für den Körper den Namen quecksilberknallsaures Quecksilberoxydul aufgeführt und unter andern auch die Formel Hg_2OCyO, freilich mit einem ? versehen. Wäre letzte Formel richtig, so müssten 82,64% Quecksilber in dem KnallQuecksilber enthalten sein. Man könnte aber auch sich denken, das KnallQuecksilber sei nach der Formel $HgCy + Hg_2OC_2NO_3$ zusammengesetzt, dann müsste das Metall darin 78,125% betragen. Die Formel $HgCy + HgOC_2NO_3$ setzte 70,42% Quecksilber voraus. Howard hat nur 64,72%, Liebig 56,9% gefunden. Versuche vom Verf. ergaben 70,35 bis 71,01% Quecksilber, was durch die Analysen von Leon Schischkoff bestätigt worden ist. Dieses Resultat würde also für die letzte Formel sprechen. Nun ist noch eine genaue Analyse des Knallkupfers abzuwarten, welche ein ähnliches Interesse darbietet, da vorzugsweis das Semicyanid verbindungsfähig sich zeigt.

Die Existenz eines Trioxyds vom Cyan durch Isolirung der Säure selbst, oder eines einfachen Salzes desselben zu beweisen, ist bis jetzt wegen seiner so leichten Zersetzbarkeit nicht geglückt; die Zersetzbarkeit ist aber gewiss noch grösser als die der niedrigeren Chloroxyde, der Aldehydsäure, der Cyansäure, der Eisen- und Mangansäure, u. a. m. und scheint nur in der Verbindung mit Cyaniden, besonders denen von Silber, Quecksilber, Kupfer und Zink etwas verringert zu werden. Dem ohngeachtet ist der Beweis der Existenz wenigstens ebenso stark, als der für das Bestehen der Urilsäure. Eine leicht oxydirende Substanz muss aber im Knallsilber angenommen werden, nach ihrem Verhalten mit gelbem Blutlaugensalze.

Aus den darüber angestellten Versuchen und Beobachtungen geht hervor, dass Einfach-CyanEisenKalium durch Knallsilber theilweis oxydirt und in Sesqui-CyanEisenKalium umgewandelt wird, während das Verhalten des cyansauren und cyanursauren Silberoxyds gegen das gelbe Blutlaugensalz gleich und im Ganzen das nämliche ist, wie das andrer gleich schwerlöslicher oder unlöslicher Silbersalze. Der genaue Hergang bei der Einwirkung des Knallsilbers auf Einfach-CyanEisenKalium lässt sich zur Zeit noch nicht übersehen, da ausser dem rothen Blutlaugensalze und dem CyanSilber-Kalium noch die Ursache der rothen Farbe der Flüssigkeit zu ermitteln ist. Soviel steht aber fest, dass man durch den zweibasischen Zustand der s. g. Knallsäure auch hier nichts zu erklären vermag. Wenn bei den Silbersalzen von Cyansäure und Cyanursäure die letztern noch unverändert bleiben, soweit es sonst ihrer Natur nach möglich ist, und sie nur vom Silberoxyde auf das entstandene Kali übergehen, so bleibt von der s. g. Knallsäure bald

nichts mehr übrig, sie erleidet durch die Sauerstoffentziehung schnell eine vollständige Veränderung.

Nicht ganz bei Seite zu setzen ist die Unterstützung der Vermuthung einer Oxycyansäure in dem wahrscheinlichen Bestehen eines Trisulphids vom Cyan. Vom letztern kann erst später die Rede sein, und es mag daher hier blos davon angeführt werden, dass sich dasselbe ebenfalls sehr leicht verändert und zersetzt, dabei aber keine gasigen Producte liefert, und daher vielleicht auch nicht detonirt; man darf auch hierbei nicht übersehen, dass der Schwefel eine viel geringere Anziehung zum Kohlenstoff des Cyans besitzt, als der Sauerstoff.

Und zuletzt mag noch das angeführt werden, was Berzelius gegen die jetzt besprochene Ansicht vorgebracht hat (Jahresb. XII. 94). Er meint, dass die Annahme einer so leicht zersetzbaren Verbindung wie CyanTrioxyd nichts erkläre, denn man sehe nicht ein, warum dieser Körper sich rascher zersetzen solle, als das Cyanmonoxyd. Hierauf ist zu erwiedern, dass in jener Annahme an und für sich nichts Absurdes liege, dass man aber vieles Andre auch nicht einsehe, z. B. warum die niederen Oxyde des Chlors viel leichter zerfallen als Heptoxyd, einige sogar unter Explosion, warum umgekehrt das höchste Oxyd des Eisens, das Trioxyd, ungleich leichter sich zersetzt, als die niederen Oxyde desselben Elementes; und wenn man nach Berzelius leicht einsehen soll, dass in der Formel des KnallSilberKaliums ($AgCy + KaOC_2NO_3$) kein Umstand vorhanden sei, der eine explodirende Eigenschaft voraussehen lasse, so könnte man dagegen fragen, ob die blosse Ansicht der Formeln NCl_3, NS_3, zur Annahme einer Explosibilität dieser Körper führen dürfte? Die Meinung aber, dass ein Grund der Explosibilität des Kalisalzes in der plötzlichen Bildung von Kohlenstoff-Oxyden und in der plötzlichen Entwicklung von Stickstoff- und Kohlenoxyd-Gas liegen könne, darf ohne Weiteres nicht verworfen werden: es kann etwa ein Drittel soviel Gas dem Volum nach aus Knallsilber sich entwickeln, wie aus einem gleichen Gewichte Schiesspulver, und etwa ein Viertel soviel aus dem silberknallsaurem Kali (ohne Berücksichtigung der dabei freiwerdenden Wärme!). Endlich sagt Berzelius: „auf den Grund der relativen Stellungsweise der Atome zu einander eine Erklärung zu wagen, und die Art zu beschreiben, ist mehr Vermuthung, als man sich erlauben darf"; und doch hat Er selbst, freilich 12 Jahre später, eine *Vermuthung*, wie Er die Ansicht selbst nennt, vorzubringen sich erlaubt, und noch dazu eine völlig grundlose.

Im XXIV. Jahresb. hat nämlich Berzelius versucht, aus den nämlichen Gründen, die den Verf. zu seinem gleichen Versuche bestimmten, „durch die relative Stellungsweise der Atome zu einander" die Abweichung des Knallsilbers vom cyansauren Silberoxyd zu erklären. Er glaubt diess thun zu können durch Annahme von Stickstoffverbindungen der vorhandenen Metalle; auf das Residuum der Mischung wird weiter kein Gewicht gelegt; die Ursache der Verpuffung wird also nur in den Stickstoffverbindungen gesucht, was Berzelius auch im Lehrb. Bd. III. (1845) S. 65 ausdrücklich sagt: „es wird nicht unwahrscheinlich, dass die Knallsäure eine gepaarte Säure sei, in welcher der Paarling die Ursache des Knalleffectes ist, und hiernach geräth man ungezwungen auf die Idee, dass der Paarling

eines der Stickstoffmetalle sein könne, von denen wir seit einigen Jahren wissen, dass sie durch gelinde Erhitzung, durch den Schlag oder durch Reiben gegen rauhe Körper mit Knall und Feuerphänomen zersetzt werden". Allein abgesehen davon, dass es nicht richtig ist, wenn in der Allgemeinheit, wie es Berzelius that, von den detonirenden Eigenschaften der Stickstoffmetalle gesprochen wird, indem blos Quecksilbertrientinitrür (Hg_3N) die angegebenen Eigenschaften besitzt, — mit den gewöhnlichen, im isolirten Zustande bekannten Stickstoffmetallen kommt man nicht aus; denn die hier in Betracht kommenden Metalle verbinden sich mit Stickstoff, soweit die Erfahrung reicht, nur nach der Formel R_3N, das Kupfer auch nach der Formel R_6N; jene angenommen, würde für die knallsauren Salze mit Rücksicht auf die Beobachtungen von Gay Lassac und Liebig, die ganz unhaltbare Formel sich ergeben: $R_3N + (3RO + C_{12}N_5O_9)$. Demnach nimmt Berzelius ein Stickstoff Metall nur aus gleichen Aequivalenten an, und als allgemeine Formel für die Fulminate $RN + ROC_4NO_3$. Diese Vorstellung hat in keinem Stücke in der Erfahrung einigen Grund. Denn ein Mononitrür ist von irgend einem der vier Metalle, die man in Fulminaten mit Bestimmtheit angetroffen hat, Silber, Quecksilber, Kupfer, Zink, noch gar nicht entdeckt worden; ob das Bestehen eines solchen möglich ist, wissen wir demnach noch gar nicht, also ist es noch viel zu früh, davon zu sprechen, und eine noch gar nicht bekannte Eigenschaft eines noch unbekannten Körpers als Ursache einer gewissen Eigenschaft auszugeben, ist eine Eigenthümlichkeit, welche auch der spätere Vertheidiger dieser Ansicht, Fritzsche, kaum mit Glück wird entschuldigen können. Da die Eigenschaften der hypothetischen Stickstoffmetalle unbekannt sind, so hilft es sehr wenig, wenn man darauf hinweist, dass das bekannte Stickstoff-Zink und -Kupfer beim Erhitzen nicht detonirt, und dass das dargestellte Quecksilbernitrür bei Behandlung mit Aetzkali Ammoniak entwickelt; aber man hat freilich bei dieser Unbekanntschaft auch die Freiheit zu behaupten, dass, wenn auch das Quecksilbertrientinitrür, Hg_3N, beim Erhitzen detonirt, diess beim Mononitrür nicht unbedingt der Fall sein müsse. *Wenn der Versuch richtig ist*, dass Knallsilber durch Kaliummonosulphid vollständig zersetzt werde zu Schwefelsilber und knallsaurem Kali, so müsste letzteres $= KaN + KaOC_4NO_3$ sein; KaN wird aber, wenn es je darzustellen ist und dargestellt sein wird, in Analogie mit den Verbindungen des Kaliums mit den dem Stickstoff nah verwandten Phosphor, Arsen, Antimon, sowie mit dem hinreichend bekannten Trientinitrür von Kalium, Ka_3N, mit Wasser nicht bestehen können, es könnte also auch bei sehr raschem Zusatz von salpetersaurem Silber nicht wieder Knallsilber gefällt werden. Auch setzt die Bildungsweise der Fulminate eine nicht unbeträchtliche Anziehung des Silbers und Quecksilbers zum Stickstoff voraus, die zur Zeit stark zu bezweifeln, ganz gewiss aber bis jetzt nicht nachgewiesen ist. Von welchem Theile des Knallsilbers nach der Berzelius'schen Ansicht das fast bei jeder Zersetzung auftretende Cyan abzuleiten sei, lässt sich nicht auch nur mit einiger Wahrscheinlichkeit angeben, am ehesten könnte es noch aus dem letzten Theile sich bilden, aber dieser ist noch weniger annehmbar, da er jeden Verknüpfungspunkt mit Bekanntem entbehrt und daher einer solideren Unterstützung, als eine blosse Vermuthung abgeben kann, bedürftig ist.

Eine weitere Ansicht über die Zusammensetzung des Knallsilbers ist von Gerhardt und Laurent aufgestellt worden. Ihr hat L. Gmelin den Vorzug gegeben. Nach derselben wäre Stickstofftetroxyd im Knallsilber enthalten, nach der Formel C^4NXAg^2, und als Hauptargument wird der Umstand aufgeführt, dass bei Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen so leicht eben dieses Stickstofftetroxyd sich bilde und in die neue Mischung sich einfüge; auch erkläre sich hierdurch die Explosibilität des Knallsilbers am allerungezwungensten. Aber die Hauptsache fehlt, ein Beweis für die Gegenwart von Stickstofftetroxyd, der nicht in der Verpuffung liegen kann, da viele Verbindungen dieses Körpers (NO_4) nicht detoniren. Wäre Stickstofftetroxyd zugegen, so müsste, wie schon bemerkt worden ist, irgend ein knallsaures Salz auf irgend eine Weise ein Stickstoffoxyd geben, was man noch nicht beobachtet hat. Warum bildet sich zudem eine Verbindung des Stickstofftetroxyds nicht auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf Weingeist allein? und in welcher Beziehung zur Entstehung der Knallsäure steht die Nothwendigkeit der Gegenwart von Silber oder Quecksilber? Endlich ist mit unsern gemeinsten Erfahrungen nicht zu vereinigen, dass man im s. g. silberknallsauren Kali nach obiger Ansicht $= C_4NXKAg$, das Stickstofftetroxyd in einem Complex mit Kalium aufführt: diese beiden Dinge schliessen sich einander ebenso unerbittlich aus, wie Goldtrichlorid und Eisenmonochlorid, wie Chlor- oder Schwefel-Wasserstoff und Silber- oder Blei-Oxyd.

Die interessanten Untersuchungen Schischkoff's über die Einwirkung des ChlorKaliums (und nächst analoger Körper) auf KnallQuecksilber haben Veranlassung gegeben, neue Vorstellungen über „die Constitution des KnallQuecksilbers" oder „der Knallsäure" aufzustellen. Aug. Kekulé zuerst hat, von dem Gedanken ausgehend, der Stickstoff komme im KnallQuecksilber zur Hälfte als Cyan, zur Hälfte als Stickstofftetroxyd vor, als Formel für das KnallQuecksilber $C_2\,(NO_4)\,C_2N)\,Hg_2$ aufgestellt. Diese Formel zeige auf den ersten (?) Blick eine grosse Analogie des Körpers in der Zusammensetzung mit den Körpern, zu welchen z. B. das Chloroform gehört, und man könnte es als ein nitrirtes Chloroform betrachten, in welchem das Chlor zum Theil durch Cyan, zum Theil durch Quecksilber ersetzt sei. Zu demselben Typus können gerechnet werden:

Sumpfgas	C_2	H	H	H	H
Chlormethyl etc. . . .	C_2	H	H	H	Cl
Chloroform etc. . . .	C_2	H	Cl	Cl	Cl
Chlorpikrin	C_2	NO_4	Cl	Cl	Cl
Marignac's Oel . . .	C_2	NO_4	NO_4	Cl	Cl
Brompikrin	C_2	NO_4	Br	Br	Br
Acetonitril	C_2	H	H	H	C_2N
Trichloracetonitril . .	C_2	Cl	Cl	Cl	C_2N
KnallQuecksilber . .	C_2	NO_4	Hg	Hg	C_2N
Hypothet. Knallsäure .	C_2	NO_4	H	H	C_2N

Man könnte also das KnallQuecksilber als nitrirtes Acetonitril betrachten, dessen beide (übrigen) WasserstoffAtome durch Quecksilber ersetzt sind, so dass also die hypothetische Knallsäure nichts andres wäre als Nitroaceto-

nitril. — Nicht im Sinne der Gerhardt'schen Unitätstheorie, sondern nach der ursprünglichen Dumas'schen Vorstellung sind hier mehre Körper deshalb zusammengestellt, weil sie eine Beziehung derselben andeuten, so dass der eine unter dem Einflusse geeigneter Agentien in den andern übergeführt werden kann. Hierbei müsste also bei Einwirkung von Chlor auf KnallQuecksilber neben QuecksilberChlorid und CyanChlorid Chlorpikrin sich bilden. Die von Kekulé in dieser Richtung angestellten Versuche und Beobachtungen sind (S. 186) beigebracht. Auch in der Bildung, meint Derselbe, trete die Analogie zwischen KnallQuecksilber und Chloroform hervor. „Gerade sowie Chloroform aus Alkohol entsteht, wenn gleichzeitig oxydirende und chlorirende Substanzen einwirken, so entsteht KnallQuecksilber, wenn neben der Oxydation die Bedingungen vorhanden sind, welche Cyan und Quecksilber an die Stelle bringen können, die das Chlor im Chloroform einnimmt, während dabei noch die starke Salpetersäure nitrirend einwirkt. Diese Theorie der Bildung des KnallQuecksilbers erlangt einige Wahrscheinlichkeit durch folgende Bildung von Chlorpikrin. Wenn man einem Gemenge von starker Salpetersäure und Weingeist, wie sie zur Darstellung von KnallQuecksilber dient, statt des Quecksilbersalzes Chlornatrium zusetzt, so tritt in wenigen Minuten Erhitzung ein, die Flüssigkeit kommt von selbst ins Sieden und es destillirt eine Flüssigkeit über, aus welcher zugesetztes Wasser ein schweres Oel abscheidet, das ganz den characteristischen Geruch des Chlorpikrins hat. Diese Bildung von Chlorpikrin scheint noch insofern einiges Interesse darzubieten, als es bisher nur aus Nitroverbindungen erhalten worden ist und zwar aus keiner, die weniger als 12 Atome Kohlenstoff im Molekul enthält."

Es ist gewiss sehr schwer, eine Beziehung von Chloroform oder Acetonitril zum KnallQuecksilber oder Silber ganz klar zu machen. Sollte sie nicht für jetzt blos auf die Gleichheit der Aequivalente oder Atome der Elemente sich reduciren? Müsste nach dieser Vorstellung die s. g. Knallsäure nicht auch entstehen, wenn man statt des Quecksilbernitrats auch die Nitrate von Zink, Kupfer, Uran, Nickel, Kobalt u. a. m. anwendete? Dem Umstande, dass Knallsäure bisjetzt nur unter Mithilfe von Silber und Quecksilber sich erzeugte, hat man noch zu wenig Aufmerksamkeit zugewandt.

Der Abhandlung Kekulé's folgte sehr rasch eine von Leon Schischkoff über den nämlichen Gegenstand, über die Constitution der Knallsäure. Zuerst wird hier die Frage aufgeworfen, ob die Knallsäure nicht ähnlicher Natur sei, wie die Trigensäure, „nach ihrer Constitution und Bildungsweise". (Die Trigensäure entsteht aber bekanntlich bei Einwirkung von Cyansäure auf Aldehyd und ihre Formel ist $H_7C_8N_3O_4$!) Demohngeachtet wird das *Biuret* ($H_5C_4N_3O_4$, bekanntlich bei vorsichtigem Erhitzen des Harnstoffs bis 150, höchstens 170° entstehend) als der der Knallsäure am nächsten stehende Typus betrachtet und zwar insofern, als der Wasserstoff im Ammoniak, was man im Biuret annimmt (also geschrieben $= H_2C_4N_2O_4 + H_3N$) durch das „dreibasische Radical $H_2C_4N_2O_4$ ersetzt gedacht wird".

Hiernach wäre die Knallsäure $= (HC_2NO_2)^2 \,.\, N(H_2C_4X)$, welche Formel 3 Ammoniak repräsentirt. (Was mag wohl der Grund sein, dass $H_2C_4O_2O_4$ das eine Mal halbirt und als 2 Atome Ammoniak, das andre Mal als 1 Atom Ammoniak repräsentirend hingestellt wird?)

Durch eine entsprechende (!) Substitution wird die Isocyanursäure auf den Typus Harnstoff C_2O_2 . HN . H_3N also auf 2 Ammoniak zurückgeführt und ihr die Formel gegeben C_2O_2HN . N . H_2C_4X.

Somit wäre zu beweisen 1) das wirkliche Vorhandensein von NO_4 in diesen Verbindungen und 2) die Bildung oder besser gesagt die Präexistenz der zur Essigsäure-Reihe gehörigen Verbindung N . H_2C_4X, also nitrirtes Acetonitril.

Die Bildung von Isocyanursäure aus Knallsäure geht also vor sich durch Spaltung, indem $H_4C_8N_4O_8 = H_3C_6N_3O_6 + HC_2NO_2$. (Aber nach Schischkoff's eigenen schönen Untersuchungen bildet sich ja ein sehr verwickeltes Gemeng von andern Producten! — stehn diese mit der Bildung der Isocyanursäure nicht in Verbindung?) Cyansäure wird mit Sicherheit nachgewiesen, wenn statt des ChlorKaliums bei der Zersetzung des KnallQuecksilbers besser IodKalium in Anwendung kommt. Hier macht sich Ammoniakentwicklung bemerkbar und in der Flüssigkeit ist ein cyansaures oder wenigstens ein kohlensaures Salz nachzuweiseu, wenn die Einwirkung zu weit getrieben ward. (Sollte wirklich Cyansäure sich nachweisen lassen, wenn sich schon Ammoniak entwickelt?)

Der Beweis für das Vorhandensein von NO_4 und einer zur Essigsäure-Reihe gehörigen Verbindung wird hauptsächlich in der Bildung von Chlorpikrin bei Einwirkung von Chlor oder Chlorkalk auf KnallQuecksilber und in der Entstehung des S. 192 beschriebenen „Trinitro-Acetonitrils₆" bei Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Isocyanursäure gesetzt. (Entsteht Chlorpikrin bei gleicher Behandlung auch aus andern knallsauren Salzen?)

Die Bildung der Knallsäure bei der gegenseitigen Einwirkung der Salpetersäure und des Alkohols erklärt Schischkoff so:

Einer Seits bilde sich Cyansäure: $H_6C_4O_2 + 2\,NO_3 = 2\,(C_2NO_2, H) + 2\,H_2O_2$, andrer Seits Nitroessigsäure und beide gäben bei gegenseitiger Einwirkung Knallsäure:

$$C_4 \left.\begin{matrix} H_2X \\ H \end{matrix}\right\} 4\,O + \left.\begin{matrix} C_2O_2NH \\ C_2O_2NH \\ C_2O_2NH \end{matrix}\right\} = C_4O_4 + H_2O_2 + \underbrace{(C_2O_2NH)^2 \,.\, NC_4H_2X}_{\text{Knallsäure.}}$$

Diese Bildungsweise wäre der der Trigensäure analog:

$$C_4 \left.\begin{matrix} H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2O_2NH \\ C_2O_2NH \\ C_2O_2NH \end{matrix}\right\} = C_2O_4 + \underbrace{(C_2O_2NH)^2 \,.\, NH_2\,(C_4H_3)}_{\text{Trigensäure.}}$$

(Hier ist die Wechselwirkung von 1 Aequ. Nitroessigsäure und 3 Aequ. Cyansäure angenommen; dabei müssten sich aber nach obiger Vorstellung 6 Aequ. Sauerstoff (bei Bildung von $3\,NO_3$ aus NO_5) disponibel werden: wo kommen diese hin?)

Hiernach erklärt sich leicht die Gegenwart der Gruppe (C_2O_2) NH, welche in diesen Körpern leicht nachweisbar sei und ihre Verschiedenheit von der Cyansäure (Wirklich?). *Wenn* NO_4 einmal nachgewiesen sei, müsse die Formel der Knallsäure verdoppelt werden, also $C_8N_3\,(NO_4)\,H_4O_4$. *Diese* werde durch Gladstone's Beobachtung der Erzeugung von Schwefelcyan-

Wasserstoff aus knallsaurem KupferoxydAmmoniak bei Einwirkung von SchwefelWasserstoff bewiesen (wirklich?):

$$\frac{(CyO_2Am)^2 \,.\, NC_4Cu_2(NO_4) + 6\,HS}{= \underbrace{2\,CyO_2Am}_{\text{Harnstoff}} + \underbrace{2\,CyH + 4\,S}_{\text{Schwefelblausäure}} + Cu_2S_2 + 2\,H_2O_2.}$$

Die Schwefelblausäure sei ein secundäres Product, entstehend bei Einwirkung von Schwefel auf CyanWasserstoff! (Ist diess richtig, so scheint die Bildung des SchwefelcyanWasserstoffs das nicht zu beweisen, was man will!)

Im Allgemeinen erkläre man alle Reactionen der Knallsäure leichter, wenn man die Formel verdoppele.

Es ist nicht zu leugnen, dass in dieser Betrachtung mehr als ein Uebelstand sich herausstellt. Die doppelte Zusammenstellung der Knallsäure mit der Trigensäure und dem Biuret ist gewiss nicht von Vortheil für die eine oder für die andre. Dann ist auch hier wieder übersehen, dass die s. g. Knallsäure ohne Quecksilber oder Silber bisjetzt gar nicht hat erzeugt werden können und ohne die Stütze eines Metalles der Silbergruppe für längere Zeit nicht aufrecht zu erhalten gewesen ist. Auch muss man fragen, aus welchem der beiden Theile der Verbindung, C_2O_2NH und NC_4H_2X, das Silber, wenn solches an die Stelle von Wasserstoff getreten ist, durch Kalium- oder Natrium-Chlorid ausscheidbar oder nicht ausscheidbar sei oder sein könne? Und wenn hierbei die beiden Aequiv. Wasserstoffs im zweiten Theile durch Kalium ersetzt werden sollten, so scheint man mit einer Unmöglichkeit zu thun zu haben. Uebrigens hat, diese ganzen Ideen bei Seite setzend, L. Schischkoff ganz neuerlich (Compt. rend. LI. 99. Jul. 16. 1860) folgende Formeln für Knallsäure $C_4(NO_4)_2H_4(C_2N)_2$, für Isocyanursäure $\left.\begin{matrix} C_4\,(NO_4)\,H_2O_2 \\ C_2N \\ H \end{matrix}\right\} N$ vorgeschlagen. Die weitere Relation dieser neueren Vorstellungen Schischkoff's entnehmen wir der Zeitschr. für Ch. und Pha. von Erlenmeyer und Lewinstein III. Jahrg. 1860. S. 575. „Schischkoff denkt sich die Knallsäure entstanden durch Verbindung des allerdings bisjetzt noch hypothetischen Binitroäthylens $C_4(NO_4)_2H_2$ mit 2 Mol. Blausäure, deren reichliche Bildung bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol bekannt ist. Die Isocyanursäure betrachtet er als Nitroacetylcyanamid. Die für die Knallsäure gegebene Formel erklärt nach Schischkoff folgende Thatsachen:

Die knallsauren Salze besitzen die wesentlichen Charaktere der Cyanüre, sie sind sehr giftig, Chlor oder Brom entwickeln daraus Chlor- oder Brom-Cyan, mit Salzsäure entwickeln sie Blausäure. Wird in dem knallsauren Silber oder Quecksilber etc. das Silber oder Quecksilber durch ein Alkalimetall ersetzt, so bildet sich ein cyansaures Salz des letzteren. Die explosiven Eigenschaften der Knallsäure erklären sich aus der leichten Zersetzbarkeit des Binitroäthylens und aus der Neigung des Sauerstoffs an die metallischen Cyanüre zu treten. Bei der doppelten Zersetzung der knallsauren Salze wird gewöhnlich nur die Hälfte des Metalls ersetzt; man kann daher die knallsauren Salze als Doppelsalze zweier verschiedenen Säuren, der Binitroäthylensäure und der Blausäure betrachten.“

In den Ann. d. Ch. u. Pha. Suppl. Bd. 1. S. 104 ff. hat Schischkoff seine Idee in folgender Weise vorgestellt. Nach Auseinandersetzung seiner Zweifel an der Richtigkeit der Kekulé'schen Formel für die Knallsäure theilt Schischkoff zunächst vergleichende Studien über die Einwirkung verschiedener Agentien auf Knallsäure, isocyanursaure und cyansaure Salze mit. Er fand, dass Brom mit cyansaurem Silber keine Spur von Bromcyan erzeuge, mit isocyanursaurem Silber nur schwierig, mit den knallsauren Salzen sofort und in beträchtlicher Menge Bromcyan liefere; ausserdem wirkten SchwefelWasserstoff und dessen Verbindungen mit Alkalimetallsulphiden auf die Isocyanursäure in ihren Salzen nicht ein, während knallsaure Salze dadurch völlig zerstört werden (so dass aus den Zersetzungsproducten mit Schwefelkalium das ursprüngliche Knallsalz *nicht* reproducirt werden kann, welche Reproduction doch Liebig so bestimmt angegeben hat!). Dass sich so leicht Bromcyan aus knallsauren Salzen erzeugt, führte auf die Annahme der Gegenwart von Cyaniden in denselben, und Schischkoff überzeugte sich davon im KnallSilber und KnallQuecksilber; doch konnte durch ChlorWasserstoff nur aus ersterem ohne Weiteres CyanWasserstoff, aus letzterem erst auf Zusatz von etwas schwefelsaurem EisenMonoxyd entwickelt werden. Die Einwirkung von Brom auf KnallQuecksilber ist übrigens „nicht so einfach, wie man geglaubt hatte; es bilden sich gleichzeitig Brom-Cyan, Kekulé's Bromnitroproduct, eine grosse Menge BromWasserstoff und verschiedene andre Producte, welche noch genauer zu untersuchen sind". (!) In Betracht aller Reactionen der knallsauren Salze kommt Schischkoff zur Annahme zweier Gruppen in der Zusammensetzung der Fulminate, welche den Kohlenstoffgehalt der Knallsäure zu gleichen Theilen enthalten, und dass demnach folgende Formel $C_4(NO_4)_2H_2$ 2fach nitrirter Aethylen) + $2C_2NH$ „von diesen Eigenschaften gut Rechenschaft giebt". Mit dieser Formel glaubt Schischkoff sehr wohl die Bildung der Knallsäure aus Alkohol erklären zu können, indem an die Stelle von 2 Aequ. Wasserstoff Sticksofftetroxyd und an die Stelle von Sauerstoff Cyan gebracht werde: $C_4(NO_4)_2H_2 + 2C_2NH = C_4H_4(NO_4)_2Cy_2$, ähnlich wie $C_4H_6O_2$. Die Isocyanursäure kann nach Schischkoffs Dafürhalten „als ein Amid der Nitroessigsäure, welches 1 Aequiv. Cyan an der Stelle von 1 Aequiv. Wasserstoff enthält, betrachtet werden". Für diese Hypothese (welche schon durch den stark sauren Charakter der Isocyanursäure gar nicht motivirt ist), sucht Derselbe Thatsachen zusammenzubringen. — Bei der obigen Hypothese von der Zusammensetzung der Knallsäure muss man noch annehmen [oder mit andern Worten: der einen Hypothese muss man noch eine weitere Hypothese zusetzen, nämlich] „dass das Aethylen durch das Eintreten von $2NO_4$ an die Stelle von 2H zu einer zweibasischen Säure wird". Dafür wird das Nitroform angeführt, welches sich vom Sumpfgas durch Eintreten von $3NO_4$ an die Stelle von 3H ableite und gerade dadurch zu einer starken Säure wird. — „Die Explodirbarkeit der knallsauren Salze ist die Folge der Vereinigung einer sehr unbeständigen und an Sauerstoff sehr reichen Verbindung mit einer sehr leicht verbrennlichen Substanz". Es wird hierbei auf das Schiesspulver hingewiessen, in welchem nur der verbrennliche und der verbrennende Körper mechanisch gemengt seien, während in den knallsauren Salzen die beiderlei Körper chemisch verbun-

den sich vorfänden. — Nach dieser Vorstellung meint Schischkoff sei es begreiflich, weshalb man keine knallsauren Salze mit alkalischer Base erhalten könne: die Cyanide der Alkalimetalle haben viel grössere Affinität zum Sauerstoff, als die Cyanide der Elemente der Silbergruppe und deshalb werde der Sauerstoff des Nitrokörpers augenblicklich auf das entstehende Alkalimetallcyanid übergetragen und cyansaures Alkali gebildet. Diess soll durch folgende vier Reactionen sich darthun lassen: 1) Bei der Einwirkung von SchwefelWasserstoff auf knallsaures KupferoxydAmmoniak erhält man *Harnstoff* und SchwefelcyanWasserstoff; 2) Bei Einwirkung von IodKalium auf KnallQuecksilber erhält man isocyanursaures und cyansaures Kali; 3) Bei Einwirkung von Aetzkali auf KnallQuecksilber lässt sich cyansaures Kali bilden; 4) Durch Behandlung von KnallQuecksilber mit schwefligsaurem Natron entsteht ein „schwefligsaures Doppelsalz von Quecksilber und Natrium“, und in Auflösung findet sich eine beträchtliche Menge von cyansaurem Alkali vor. — Wenn KnallSilber an der Stelle der Hälfte des Silbers ein Alkalimetall aufnimmt, so kann dieses Alkalimetall nur an die Stelle des Wasserstoffs (in obiger Formel) im nitrirten Aethylen treten, oder was gleich ist, das Alkalimetall verdrängt das Silber was im Knallsilber mit C_2NO_4 verbunden ist, nicht das, was mit Cyan vereinigt gedacht wird; als Ursache wird angegeben, dass wenn das CyanSilber durch das Alkalimetall zersetzt würde, das entstehende Cyanid durch das nitrirte Aethylen oxydirt, und so das ganze Knallsalz zersetzt werden müsste. (In diesem Umstande kann die *Ursache* der betreff. Zersetzung unmöglich liegen!)

Die Formel Schischkoffs, wie Er sie hier zuletzt gegeben hat, ist vom Verfasser schon vor 30 Jahren aufgestellt worden, nur nicht verdoppelt, sondern einfach: $AgCy + AgC_2NO_4$, und mit der Abweichung, dass im letzten Theile der Formel der Stickstoff mit Kohlenstoff, nicht mit Sauerstoff zunächst verbunden angenommen ward. Weder die eine noch die andre Idee ist vor der Hand experimentell erwiesen. Die vier Reactionen, welche das Uebertragen des Sauerstoffs „des Nitrokörpers“ auf etwa aus Knallsalz entstehendes Alkalimetallcyanid beweisen sollen, können auch anders gedeutet werden. Bei der Einwirkung von SchwefelWasserstoff auf knallsaures KupferoxydAmmoniak ist nicht deutlich angegeben, von welchem Theile des Knallsalzes der Harnstoff oder der SchwefelcyanWasserstoff ihren Ursprung ableiten. Bei Einwirkung von SchwefelWasserstoff auf die Monocyanide von Silber und Quecksilber und auf das Semicyanid von Kupfer sieht man nur sehr kleine Mengen von SchwefelcyanWasserstoff entstehen, mehr erzeugt sich bei Anwendung von SchwefelWasserstoff Ammoniak, besonders dem gelb- oder dunkler gefärbten Präparate. Der zweite Theil des Knallsilbers ist ganz geeignet zur Bildung von Harnstoff, denn bei Einwirkung von SchwefelWasserstoff auf AgC_2NO_4 muss durch Bildung von SchwefelSilber C_2NO entstehen, welches Oxyd mit vorhandenem AmmoniakWasser zusammentretend Harnstoff erzeugt; die noch übrigen zwei disponiblen SauerstoffAequivalente werden leicht Wasserstoff des SchwefelWasserstoffs verbrennen, wodurch wieder Schwefel in Freiheit kommt zur Bildung von Schwefelcyan. Die Reactionen des KnallQuecksilbers gegen Chlor-, Brom-, IodKalium, sowie gegen Aetzkali sind so eigenthümlich und von der Natur des Quecksilbers so abhängig, dass man von den hier sich darbietenden Er-

scheinungen nur mit grosser Vorsicht und mit vielerlei Einschränkungen weitere Schlüsse zu machen sich erlauben darf, wie schon die Bildung der Isocyanursäure beweist. Was daher auch die Einwirkung des schwefligsauren Kalis auf KnallQuecksilber anbelangt, so muss dieselbe controlirt werden durch gleiche Beobachtungen an andern knallsauren Salzen. Knallsilber bildet ausserordentlich leicht Schwefelsäure.

Wenn ferner Knallsilber durch Aetzkali oder ChlorKalium zersetzt wird, so scheidet sich, besonders durch letztes, die Hälfte des Silbers aus, und es tritt Kalium dafür ein. Schischkoff kommt nun zur Annahme, dass dieses Silber nicht aus dem Cyanide herrühren könne, sondern dass dasselbe aus der Verbindung mit dem „nitrirten Aethylen" abstammen müsse. Wenn das Silber in letzter Verbindung mit Sauerstoff verbunden ist, so lässt sich dessen Erhitzung durch Alkalimetall sehr leicht einsehen: hätte man aber wirklich eine Verbindung $C_4X_2Ag_2$ vor sich, so wäre es unmöglich, dass das Silber durch Kalium-Oxyd oder -Chlorid ausgeschieden würde; denn das reine Silber müsste die genannten Verbrennungsproducte des Kaliums zersetzen, woran natürlich nicht zu denken ist. Uebrigens sind Nitroverbindungen keineswegs so wirksam, Cyanide zu oxydiren, wie hier vorgestellt wird; denn gelbes und rothes Blutlaugensalz kann mit Pikrinsalpetersäure, mit Glonoin, mit Schiessbaumwolle sehr lange gekocht werden, ohne Veränderung zu erleiden: es wird wenigstens ein cyansaures Salz nicht gebildet, mit gelbem Blutlaugensalz entsteht kein Nitrocyanidsalz, und nur sehr langsam und spärlich rothes Blutlaugensalz. Ob also Nitroäthylen, dessen Existenz noch nicht erwiesen ist, das Alkalimetallcyanid oxydiren könne, muss man dahingestellt bleiben lassen. Was die Explodirbarkeit der knallsauren Salze betrifft, so leitet sie Schischkoff von einer sehr unbeständigen, an Sauerstoff sehr reichen Verbindung ab, welche mit einer sehr leicht verbrennlichen Substanz vereinigt sei; unter letzter versteht Derselbe ohne Zweifel das Cyanid. Aber letzteres ist gar nicht nöthig bei der Explosion des Knallsilbers, und findet gar nicht Statt; denn nach den Angaben von Liebig bleibt ja bei der durch Zumischung von schwefelsaurem Kali verlangsamten Verpuffung Silbercyanid mit metallischem Silber vermengt zurück, so dass aus diesem Rückstande beim Verbrennen mit Kupferoxyd ziemlich eben soviel Stickstoff und Kohlensäure sich entwickeln lassen soll, wie bei der ersten Verpuffung durch blosse Erhitzung zum Vorschein kam.

Noch eine Ansicht von der Zusammensetzung der knallsauren Salze ist von J. G. Gentele veröffentlicht worden. Gentele zeigt zuerst, wie die von Liebig angegebenen Zahlenwerthe untereinander nicht übereinstimmen und ebenso wenig der angenommenen Formel Liebig's entsprechen; er sucht festzustellen, dass das aus dem Knallsilber durch Kalium-Oxyd oder -Chlorid ausscheidbare Silber nur $^2/_5$ der ganzen Silbermenge betrage und behauptet, dass es ein KnallQuecksilber gebe, welches Quecksilberoxydul oder etwa 82% Quecksilber enthalte, ohne jedoch der Methode zu gedenken, nach welcher ein solches Präparat erhalten werde. Es ist nicht nöthig, die sehr lockeren Beweise auch nur andeutungsweise vorzulegen, welche Gentele für seine Vorstellung von der Zusammensetzung der knallsauren Salze aufführt; es ist völlig hinreichend, die Formel selbst für das Knallsilber mitzutheilen. Sie ist folgende: $N_2Cy_3 3AgO + 2 (C_2O_3AgO)$! Dabei

wird darauf aufmerksam gemacht, dass oxalsaures Silber- und Quecksilber-Oxyd durch Schlag verpuffe und dass Marchand einen furchtbar verpuffenden CyanStickstoff gefunden habe. Was die Verpuffung der genannten Oxalate durch Schlag betrifft, so muss man die Bemerkung entgegenhalten, dass diese Verpuffung mit der des Knall-Silbers und -Quecksilbers gar nicht zu vergleichen ist, dass die Verpuffung der Oxalate durch Wärme nicht erfolgt, wie die der Knallpräparate, dass oxalsaures Zinkoxyd, Kupferoxyd, Kali u. a. m. unter irgend welchen bekannten Umständen gar nicht zur Verpuffung kommen. Und anlangend den vermeintlichen CyanStickstoff Marchand's ist es ja bekannt, dass hier ein kleiner Irrthum vorgekommen ist. Die Gegenwart von Oxalsäure wird von Gentele behauptet, sie zeige sich, wenn man noch feuchtes KnallQuecksilber mit SchwefelWasserstoff behandle, aus getrocknetem KnallQuecksilber konnte sie aber Gentele selbst *nicht* gewinnen! Die Oxalsäure ist auch nicht in feuchtem reinem Knallsilber nachzuweisen! Auf der andern Seite ist aber Gentele selbst den kleinsten Beweis der Möglichkeit der Existenz eines StickstoffCyanids schuldig geblieben. Wenn man auch das Mellon als ein solches betrachten könnte und das vermeintliche Verhältniss in diesem (NCy_3) mit den übrigen Verbindungsverhältnissen des Stickstoffs in den Verbrennungsproducten übereinstimmt, so ist das in der Gentele'schen Formel vorgestellte Verhältniss (N_2Cy_3) ein so normwidriges, dass hierin schon ein starker Grund, die Formel selbst anzuzweifeln, gelegen ist. Auch kann man nicht annehmen, dass mit einem solchen Cyanide irgend ein Oxyd verbindbar sei. Die übrigen auffälligen Combinationen, welche in der Abhandlung Gentele's vorkommen und sich an den unhaltbarem Ausdruck N_2Cy_3 3 AgO in obiger Formel anreihen, wie C_2O_3HCl, C_2O_3HgCl u. a. m., zeugen von der grossen Ungebundenheit des Verfassers und widerstehen der Schwerfälligkeit der in der ältern Schule gebildeten Chemiker. Neuerdings hat Gentele eine neue Abhandlung in demselben Sinne verfasst, im J. f. pr. Ch. Bd. 84. Seit 101 bis 115 bekannt gemacht, es ist nicht nöthig, mehr davon anzuführen.

Die Verbindungen des Cyans mit Chlor, Brom und Iod.

Direct verbinden sich Chlor, Brom und Iod ebenso wie Sauerstoff nicht mit Cyan. Cyangas und Chlorgas wirken selbst im Sonnenlichte nicht aufeinander, bei Gegenwart von Wasser aber entsteht ein gelbes Oel, welches für ein Gemeng von Chloriden des Kohlenstoffs und des Stickstoffs gehalten wird. Sehr bestimmt erhält man die Chloride, das Bromid und das Iodid des Cyans, sämmtlich aus gleichen Aequiv. bestehend, wenn man die Combustoren mit verschiedenen Cyaniden (von Wasserstoff, Kalium, Quecksilber, Silber) in Auflösung oder auch nur in feuchtem Zustande zusammenbringt, der Sonne aussetzt oder auch mehr oder minder stark erhitzt. Auch bei Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyan Kalium entsteht eine Portion Chlorcyan, wahrscheinlich wird man analoge Producte erhalten, wenn man Brom oder Iod auf SchwefelcyanKalium einwirken lässt.

Zur Darstellung der drei verschiedenen Cyanchloride hat man folgende Vorschriften. Das erste, was man unter dem Namen *„flüchtiges Chlorcyan“* aufführt und mit der einfachen Formel CyCl bezeichnet, bereitet man so, dass man in Chlorgas, was nicht getrocknet zu sein braucht, auf je 1000 CC 5 Gramm fein zerriebenes, mit Wasser angefeuchtetes aber nicht darin aufgelöstes CyanQuecksilber einführt und 24 Stunden im Dunkeln sich selbst überlässt. In dieser Zeit hat in der Regel das eingeschlossene Gas seine Farbe verloren. Man setzt es nun einer Temperatur von wenigstens — 18° aus, wo die innere Oberfläche der Flaschen sich mit Krystallen von Cyanchlorid bedeckt. Nach Verdrängung der noch übrigen luftförmigen Producte durch kalte atmosphärische Luft, löst man die Krystalle in hinreichendem Wasser auf, und treibt aus dieser Lösung durch angebrachte Wärme das Cyanchlorid in Gasform wieder aus; nachdem dasselbe durch eine mit Chlorcalcium gefüllte angemessen lange Glasröhre geleitet und so getrocknet worden ist, kann man es in dem Aufbewahrungsgefäss durch angebrachte Kälte wieder condensiren: wird dieses Gefäss mit einem gut passenden Glasstöpsel verschlossen, so erhält sich das Präparat einige Zeit unverändert. — Mit bedeutend geringeren Umständen gewinnt man nach Wöhler (Ann. d. Ch. u. Pha. LXXIII. 219) dieses Chlorid so, dass man eine gesättigte Auflösung von CyanQuecksilber, zu welcher man noch eine Portion des Cyanids als feines Pulver hinzufügt, mit Chlor vollständig sättigt und auch den Raum über der Flüssigkeit mit Chlor erfüllt. Das Gefäss bleibt dann verschlossen im Dunkeln so lange stehen, bis nach öfterem Umschütteln die Chlorine vollständig verschwunden und das CyanQuecksilber endlich in Auflösung gegangen ist. Freies Chlor wird durch metallisches Quecksilber weggenommen. Man erhitzt die Flüssigkeit und leitet das ChlorcyanGas durch eine Chlorcalciumröhre und dann in eine mit Eis und Kochsalz abgekühlte Röhre zur Condensation. Nach Henke bildet sich hierbei auch das flüssige Chlorid, was sich in den Uförmigen Abkühlungsröhren bei oder unter — 7° condensirt. Gay-Lussac erhielt den nämlichen Körper bei Behandlung von gewöhnlicher Blausäure mit Chlorgas; nachdem der geringe Ueberschuss von freiem Chlor durch Schütteln mit Quecksilber weggenommen worden ist, hat man eine wässrige Auflösung von Cyanchlorid, mit welcher man so verfährt, wie oben angegeben.

Das zweite Chlorcyan, dem man die Formel Cy_2Cl_2 zutheilt, hat Wurtz so darzustellen gelehrt, dass man Chlor bei 0° zu mässig concentrirter Blausäure zuleitet; von den sich bildenden beiden Schichten der Flüssigkeit sondert man die obere ab, wäscht sie mit eiskaltem Wasser und destillirt sie über Chlorcalcium. Dieselbe kann vorgestellt werden durch die Formel HCy + 2 CyCl; weshalb man zum Theil Cy_2Cl_2 schreibt. Der CyanWasserstoff lässt sich mit Leichtigkeit durch feinzerriebenes Quecksilberoxyd entfernen, muss jedoch dabei die Temperatur so viel als möglich bei 0° zu erhalten suchen.

Das dritte Chlorcyan, *festes* oder *fixes* genannt und durch die Formel Cy_3Cl_3 vorgestellt, entsteht aus dem ersten bei längerem Aufbewahren. Will man dasselbe gleich aus CyanWasserstoff entstehen lassen, so muss man soviel als möglich das Wasser vermeiden und das Gefäss den Sonnenstrahlen aussetzen, bis die Farbe der Chlorine verschwunden ist, was bei

1000 CC Gas 3 Tage dauern kann. Auch bei Anwendung von CyanQuecksilber muss man so wenig als möglich Wasser anwenden, jenes also nur schwach anfeuchten. — Das nämliche Chlorid entsteht, wenn man Chlorgas in der Hitze über SchwefelcyanKalium hinwegleitet: ein Theil des Chlorids erscheint gleich in Krystallen sublimirt, ein andrer Theil ist in dem mit entstehenden Schwefelchloride aufgelöst und bleibt bei Verdampfen des letztern in sehr gelinder Temperatur mit einer gelben Flüssigkeit von hohem Siedepunkte zurück; davon wird es durch Erhitzen in einem Chlorgasstrome getrennt. Nach Beilstein bildet es sich beim Erhitzen von möglich trockenster Cyanursäure mit Phosphorpentachlorid, wo Phosphoroxychlorid entsteht: $H_3Cy_3O_6 + 3PCl_5 = Cy_3Cl_3 + 3PCl_3O_2 + 3HCl$ (vergl. S. 173).

Diese drei Cyanchloride zersetzen sich mit verschiedener Leichtigkeit und in etwas verschiedener Art; doch sind die resp. Versuche nicht gleichmässig bei allen den drei Cyanchloriden angestellt. Nur das erste Cyanchlorid verändert sich anscheinend ohne äussere Veranlassung und geht in das feste Chlorcyan über; die beiden andern bleiben unverändert; wird das zweite fest, was allerdings bisweilen eintritt, so ist diess ein Zeichen nicht völliger Reinheit: es war Chlor überschüssig oder Wasser oder CyanWasserstoff vorhanden. Antimon entzieht in der Hitze dem ersten Chlorcyan die Chlorine, Cyangas ausscheidend. Kalium absorbirt ein gleiches Volum vom (ersten) Chlorcyan-Gase, als es Wasserstoff aus Wasser entwickelt haben würde und giebt eine schmutziggelbe Masse, welche wohl ein Gemeng von Cyan- und von Chlor-Kalium ist; das dritte Chlorcyan zersetzt sich unter Feuererscheinung mit Kalium und liefert ebenfalls Cyan- und Chlor-Kalium. Keins dieser drei Cyanide ist entzündlich; das erste hat man in Gasform mit Sauerstoffgas gemengt durch einen elektrischen Funken nicht zur Verbrennung gebracht, wohl aber wenn dem Gasgemenge noch Wasserstoff zugesetzt worden war; die hier entstehende Verpuffung war sehr heftig und von blauweissem Lichte begleitet; ein Volum ChlorCyan gab hierbei ein gleich grosses Volum kohlensaures Gas und das halbe Volum Stickgas. Wasser scheint nicht auf das erste und zweite Cyanid zersetzend einzuwirken, das dritte aber zersetzt sich damit bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen rascher in ChlorWasserstoff und Cyanursäure. In AetzkaliAuflösung verschwinden die beiden ersten Cyanide sogleich; aus der klarbleibenden Flüssigkeit entbindet Salpetersäure Kohlensäure, im Rückstande findet sich Ammoniak; das letzte Chlorid liefert augenblicklich Cyanursäure mit Aetzkali ebenso wie mit gewöhnlichem Aetzammoniak. — Das erste Chlorid in wässriger Lösung mit Eisenvitriol, dann mit Aetzkali und endlich mit einer Säure versetzt, giebt einen grünen Niederschlag, nicht wenn das Aetzkali vor dem Eisenvitriol angewandt wird. — Weingeist wirkt wahrscheinlich auf das erste Chlorid nicht ein, auf die beiden andern mit ziemlicher Heftigkeit: bisweilen ist mit dem zweiten Chloride die Wirkung so heftig, dass die Gefässe zerschmettert werden: es entstehen aus 1 Aequiv. des Cyanids mit 3 Aequiv. Weingeistes und 4 Aequiv. Wasser Salmiak, ChlorWasserstoff, Urethan ($H_7C_6NO_4$) von jedem 1 Aequiv. und 2 Aequiv. KohlensäureAether ($H_5C_4O + CO_2$). Das dritte Chlorid wirkt nicht auf wasserfreien Weingeist, mit wässrigem Weingeist entsteht bald unter Wärmeentwicklung Cyanursäure und ChlorWasserstoff.

Ammoniak giebt mit dem dritten Cyanid und Weingeist *ChlorCyan-Ammid* ($H_4C_6N_5Cl = C_6N_3Cl_3 + 2H_3N - 2HCl$, welcher ChlorWasserstoff mit noch mehr Ammoniak zu Salmiak sich vereinigt und das nämliche Product entsteht, wenn Ammoniakgas von gepulvertem CyanChlorid absorbirt wird. Nach Bineau ist das unmittelbare Product dieser Absorption weiss, geruchlos ohne deutlichen Geschmack, luftbeständig, entwickelt im Feuer ohne Schmelzung ChlorWasserstoff, zuletzt etwas Ammoniak, giebt ein Sublimat von Salmiak und einer weissen, schmelzbaren und zersetzbaren Substanz und hinterlässt s. g. Mellon. Salpetersäure liefert in einigen Stunden bei gewöhnlicher Temperatur Cyanursäure. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt ChlorWasserstoff; Salzsäure wirkt nicht ein. Aetzkali löst unter Entwicklung von Ammoniak auf. Wasser erlangt langsam die Eigenschaft, Silbersolution zu trüben. Man hält die Substanz für ein Gemeng von Chlorcyanamid und Salmiak, aus welchem jedoch letzterer augenblicklich durch Wasser ausziehbar sein müsste: derselbe wäre dann durch den Geschmack und die Reaction auf Silbersolution leicht nachweisbar.

Das *ChlorCyanAmid*, $H_4C_6N_5Cl$ ($= C_6N_3Cl_3 + 2H_3N - 2HCl$), stellt sich nach dem Auswaschen des mit entstehenden Salmiaks mittelst kalten Wassers als ein weisses oder gelblichweisses mattes, selbst in heissem Wasser nur wenig lösliches Pulver dar, was schon bei 120 bis 130° ein Sublimat von glänzenden geruchlosen Krystallen liefert; bei stärkerem Erhitzen soll es neben einem nochmaligen krystallinischen Sublimate „Mellon" hinterlassen. Wenn Mellon nach altüblicher Formel, C_6N_4, bleiben soll, so kann sich nichts weiter bilden als Salmiak, H_3NHCl. In Aetzkalilauge löst sich der Körper langsam unter Entwicklung von Ammoniak auf; in der erhaltenen Auflösung findet sich keine Cyanursäure, wie man es nach dem Verhalten des ursprünglichen Cyanchlorides erwarten sollte, sondern nach Laurent und Gerhardt ausser ChlorKalium Ammelin, $H_5C_6N_5O_2$; war die Aetzkalilauge concentrirt angewandt worden, so bildet sich nach den Genannten sogleich Ammelid, $H_9C_{12}N_9O_6$. Wenn also nur Ammelin sich erzeugt, so kann kein Ammoniak zum Vorschein kommen; denn $H_4C_6N_5Cl$ giebt mit 1 Aequ. Kali unter Zersetzung von 1 Aequ. Wasser KaCl und $H_5C_6N_5O_2$; Ammoniakentwicklung kann nur mit Bildung von Ammelid im Zusammenhange stehen, denn $2H_4C_6N_5Cl, 2KaO, 4HO = 2KaCl, H_3N, H_9C_{12}N_9O_6$. Der Amidcharakter ist also an diesem Körper sehr wenig oder so gut wie gar nicht ausgeprägt!

Das einzige Cyan*Bromid*, was dem ersten Chlorid an die Seite gesetzt wird, ist in ganz gleicher Weise wie dieses zu erhalten: man bringt zu mässig concentrirter Blausäure Brom in kleinen Portionen, um die allzugrosse Erhöhung der Temperatur zu vermeiden; wenn durch die röthliche Färbung der Flüssigkeit ein geringer Ueberschuss von Brom sich kund giebt, presst man von den entstandenen Krystallen die Flüssigkeit, BromWasserstoff-Wasser, aus, und sublimirt bei ganz gelinder Wärme das BromCyan. Statt des CyanWasserstoffs lässt sich auch Cyan-Quecksilber, -Silber, -Kalium anwenden, nur muss das Brom noch vorsichtiger zugesetzt und die Temperatur zur Zeit der Mengung von 1 Aequiv. des betreff. Cyanids mit nicht ganz 2 Aequiv. Broms bei oder unter 0° erhalten werden. Das CyanKalium wird am besten in sehr wenig Wasser aufgelöst. Wird dann der Retorten-

bauch im Wasserbade langsam erhitzt und die Vorlage hinreichend stark abgekühlt, so sublimirt sich leicht und schnell das CyanBromid.

JodCyan entsteht in gleicher Weise wie BromCyan, nur scheint es nicht aus dem CyanWasserstoff sich bilden zu können: nach Gay-Lussac sublimirt sich Iod in CyanWasserstoffgas ohne Wirkung auf dieses; nach Porret erzeugt Iod in wässriger Blausäure wohl IodWasserstoff, verbindet sich aber nicht mit dem Cyan. Das IodCyan lässt sich nach F. Linnemann (Ann. d. Ch. u. Pha. CXX. S. 36, Note) leicht in grösseren Mengen darstellen, wenn man auf trocknes, fein zerriebenes CyanQuecksilber die doppelte Gewichtsmenge in Aether gelöstes Iod einwirken lässt; die Bildung des IodCyans ist fast sogleich beendet, unter starker WärmeEntbindung; das in ätherischer Lösung sich vorfindende Product wird nur durch nochmalige Auflösung von einer Spur von JodQuecksilber befreit. Sonst kann man auch vorsichtige, selbst wiederholte Sublimation zur völligen Reindarstellung vornehmen.

Lässt man nach Langlois (Compt. rend. LI. 29) Jod auf eine wässrige Auflösung von CyanKalium (in 2 Th. Aq.) wirken, so entstehen fast augenblicklich farblose prismatische Krystalle einer sehr leicht zersetzbaren Verbindung KaI + CyI; an der Luft entweicht das IodCyan, wobei das IodKalium sich zu Würfeln gestaltet. Die Krystalle schmelzen bei 90°, wobei IodCyan entweicht; über 130° wird Iod frei; das rückständige IodKalium ist mit einer schwarzen Substanz, welche für Paracyan gehalten wird, vermischt. In Wasser, Weingeist und Aether sind die Krystalle löslich; wenig Wasser entzieht der Verbindung zunächst JodKalium, wenig Aether IodCyan. Aus der ätherischen Solution erscheinen bei freiwilliger Verdunstung Krystalle, deren Zusammensetzung durch die Formel KaI + 4 CyI + 8 HO vorgestellt wird. Dieselben verlieren bei 95° IodCyan, bei 120 bis 130° fast plötzlich; ihre Auflösung giebt mit Schwefelbioxyd freies Iod, mit Silber-, Blei- und Quecksilber-Lösungen die gewöhnlichen Reactionen auf Iod, mit ammoniakalischer Silberauflösung einen schwarzen Niederschlag von unbekannter Zusammensetzung.

Beide Verbrennungsproducte des Cyans, das Bromid und das Iodid, zersetzen sich unter mancherlei Verhältnissen; man bemerkt auch hier viele Lücken in den Beobachtungen. Das Iodid entwickelt in hinreichender Wärme (auf glühenden Kohlen, durch eine glühende Röhre getrieben) die veilchenblauen Dämpfe des Iods. — Phosphor und Antimon ziehen den resp. Verbrennungsunterhalter an; Quecksilber wirkt ebenso in der wässrigen Auflösung beider CyanVerbindungen. — Wasser scheint auf das IodCyan nicht zu wirken; die wässrige Auflösung des BromCyans soll beim Abdampfen BromWasserstoffAmmoniak hinterlassen; dasselbe kann sich nur unter Entwicklung von Kohlensäure bilden. — Aetzkalilösung kann ausser Brom- und Iod-Kalium wohl jedes Mal cyansaures Kali geben, doch werden auch CyanKalium und Bromat oder Iodat von Kali als Producte angegeben, was jeden Falls von der Menge und von der Art der Einwirkung des Kalis abhängt. — Schwefelige Säure bildet unter Wasserzersetzung CyanWasserstoff und Schwefelsäure; nach der Menge von schwefliger Säure scheidet sich entweder Iod aus oder es entsteht auch IodWasserstoff; beim BromCyan wird nur BromWasserstoff erwähnt. — Concentrirte Schwefelsäure zersetzt

das IodCyan nur in der Hitze, jedoch langsam; auf das BromCyan wirkt sie nicht ein. — Salpetersäure verändert beide CyanVerbindungen nicht. — ChlorWasserstoff zerlegt das IodCyan nur in der Hitze; SchwefelWasserstoff giebt mit IodCyan bei Abwesenheit von Wasser CyanWasserstoff und SchwefelIod, bei Gegenwart von Wasser bildet sich Cyanid und Iodid von Wasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel. — Auflösungen von Blei, Silber, Kupfer, Zink, Platin, Gold zersetzen das Iodcyan nicht. — Versetzt man eine Auflösung von Brom- oder Iod-Cyan mit Eisenvitriol, dann mit Kali und endlich mit Salzsäure, so entsteht ein grüner Niederschlag; das nämliche Product erhält man auch beim IodCyan, nicht beim BromCyan, wenn man zuerst Kali, dann Eisenvitriol und endlich Salzsäure anwendet; hierin weicht das IodCyan vom BromCyan und dem ersten ChlorCyan ab.

Die Eigenschaften der drei Cyanchloride mögen zuerst zusammengestellt werden:

$CyCl$	Cy_2Cl_2	Cy_3Cl_3
bildet bei — 18° lange durchsichtige Nadeln, bisweilen zu harter spröder Masse vereinigt;	krystallisirt bei — 5° bis — 6° in langen undurchsichtigen Blättern;	stellt sich unter gewöhnlichen Umständen in glänzend weissen Nadeln und Blättern dar;
bei — 15° bis — 12° schmelzend zu wasserheller Flüssigkeit;	über — 5° farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser;	bei 140° zu wasserheller Flüssigkeit schmelzend;
bei gewöhnlichem Drucke schon bei — 12° siedend, bei 4 Atmosph. Druck noch bei + 20° flüssig;	bei + 15,5° siedend;	bei 190° siedend; der Dampf hat ein spec. Gew. von 6,35;
das farblose Gas riecht unerträglich, zu Thränen reizend; giftig;	die Dämpfe reizen heftig zu Husten und zu Thränen; nicht entzündlich;	das Chlorid riecht besonders beim Erhitzen, stechend; giftig;
1 Vol. Wasser löst 25 Voll. Gas auf; die Flüssigkeit giebt beim Erhitzen das Chlorid unzersetzt wieder ab, fällt nicht die Silberauflösung;	wenig in Wasser löslich; Auflösung wirkt nicht auf Silberauflösung;	in kaltem Wasser anfangs ohne Zersetzung sich auflösend, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen rascher sich zersetzend;
1 Vol. Weingeist löst 100 Voll. Gas auf; 1 Vol. Aether nimmt 50 Voll. Gas auf.	löst sich in jedem Verhältnisse in Weingeist auf, rasch sich damit verändernd.	löst sich sehr leicht in Weingeist und Aether auf, daraus durch Wasser fällbar, die Lösung in absolutem Weingeist hält sich, die in wässrigem Weingeist verändert sich bald.

Zur bequemen Uebersicht der Eigenschaften aller Monocombusten des Cyans mag das Monochlorid nochmals mit aufgeführt werden.

CyCl	CyBr	CyI
bildet bei — 18° lange, durchsichtige Nadeln, bisweilen zu harter, spröder Masse vereinigt;	sublimirt im ersten Augenblicke der Darstellung in langen dünnen Nadeln, die sich bald in kleine wasserhelle Würfel verwandeln;	weisse, lange, sehr zarte und lockere Nadeln, feder- und sternförmig vereinigt; aus absolutem Alkohol oder Aether schiessen kleine vierseitige Tafeln an;
bei — 15° bis — 12° schmelzend zu wasserheller Flüssigkeit;	bei + 4° schmelzend, Löwig, über + 16°, Serullas, noch nicht bei 40°, Bineau;	
bei gewöhnlichem Drucke schon bei — 12° siedend, bei 4 Atmosph. Druck noch bei + 20° flüssig;	verdampft schon bei 15°; siedet in niederer Temperatur als das Iodid;	verdampft schon bei mittlerer Temperatur;
	Dampfdichte = 3,607, Bineau;	

riecht unerträglich, die Augen zu Thränen reizend;
wirkt höchst giftig;
schmeckt äusserst beissend;

	entfärbt Lakmus und Curcume und röthet auch aufgelöst durchaus nicht Lakmus;	Lösung wirkt nicht auf Lakmus und Curcume; bläut nicht Amylon;
1 Vol. Wasser löst 25 Voll. Gas auf; die Flüssigkeit giebt beim Erhitzen das Chlorid unzersetzt wieder ab, fällt nicht Silberauflösung;	löst sich leicht in Wasser auf; Lösung langsam zur Trockne abgedampft hinterlässt Hydrobrom-Ammoniak, also wird das Bromid zersetzt;	löst sich leicht in Wasser auf, Lösung schmeckt und riecht wie der Körper, wirkt nicht auf die Metallsalze, namentlich nicht auf Silberauflösung;
2 Vol. Weingeist löst 100 Voll Gas auf;	löst sich ziemlich leicht in Weingeist auf.	löst sich reichlicher in Weingeist als in Wasser auf.
1 Vol. Aether löst 50 Voll. Gas auf.		

Verbindungen aller dieser verschiedenen Combusten des Cyans sind nur in sehr geringer Anzahl bekannt, und geben beinahe keinen Haltpunkt zu einem Urtheile über das chemische Moment dieser Körper. Daher ist auch die Begründung der verschiedenen Formeln der drei Chloride nicht ganz sicher.

Eine Verbindung des dritten Cyanchlorids (Cy_3Cl_3) ist nicht bekannt, und die Verdreifachung der einzelnen Elemente findet nur ihre Stütze in dem Zersetzungsproducte mit Wasser und mit den Alkalien.

Das zweite Cyanchlorid (Cy_2Cl_2) hat man nur in Verbindung mit Cyan-Wasserstoff angetroffen, und es zeigt sich hier offenbar eine Analogie mit den Hydraten. Der Körper ist zusammengesetzt nach der Formel HCy + Cy_2Cl_2. Seine Darstellung ist schon (Seite 214) angegeben worden. Er bildet eine vollkommen farblose, starkriechende Flüssigkeit, welche bei etwa 20° siedet, und nur in einem Gemenge von fester Kohlensäure und Aether krystallisirt und vollkommen erstarrt. Die Flüssigkeit ist entzündlich und verbrennt an der Luft mit violetter Flamme; sie hält sich bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang ohne sich zu färben oder Krystalle abzuscheiden. Sehr viel Wasser entzieht der Verbindung CyanWasserstoff. In Chlorgas erhält man in 24 Stunden festes ChlorCyan, was an den Gefässwänden in grossen wohlausgebildeten Krystallen sich absetzt. Brom wirkt heftig ein und verwandelt die Verbindung in eine halbfeste Masse, aus welcher bei niedriger Temperatur BromCyan, bei höherer festes ChlorCyan sich entwickelt. Quecksilberoxyd entzieht der Verbindung, wie angegeben, bei 0° den CyanWasserstoff, so dass dann das reine Bicyanbichlorid zum Vorschein kommt; bei gewöhnlicher Temperatur aber wird metallisches Quecksilber ausgeschieden, so dass hier also Oxydationsproducte entstehen müssen.

Ueber die Verbindung des CyanIodids mit IodKalium vergl. S. 217.

Die drei Monocombusten des Cyans verbinden sich mit Wasser zu Hydraten von unbekannter Mischung und unbekannten Eigenschaften; nur vom Hydrate des Bromcyans ward angegeben, dass es erst in höherer Temperatur als das reine Bromid schmelze.

Weitere Verbindungen der Monocombusten sind neuerlich folgende entdeckt worden.

CyCl + $TiCl_2$ hat Wöhler schon früher wahrgenommen und neuerlich genauer untersucht. Sie entsteht beim Zusammentreffen der nächsten Componenten augenblicklich und unter starker Wärmeentwickelung, als eine voluminöse, citrongelbe, krystallinische Masse, welche weit unter 100° in klaren, citrongelben Krystallen (dem Anschein nach rhombische Pyramiden) sublimirt. Sie raucht an der Luft und wird durch die Feuchtigkeit derselben, so wie durch Wasser zersetzt, es entwickelt sich Cyanchlorid; an der Luft wird sie milchweiss; Wasser löst demohngeachtet unter Erhitzung vollkommen klar auf. In erwärmten Titanchlorid löst sich die Verbindung auf und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten wieder. Ammoniakgas wird dadurch unter starker Erhitzung absorbirt; das Product ist tieforange, wird an der Luft weiss und Wasser scheidet einen Theil vom Titan als Bioxyd aus.

Mit *Zinnbichlorid* hat man bisjetzt das CyanChlorid nicht verbinden können, was gewiss auffallen muss.

Mit *Eisensesquichlorid* und *Antimonpentachlorid* hat Klein Verbindungen erhalten: die erste Verbindung bildet unter Schmelzen des sublimirten Chlorids eine schwarze Masse, welche beim Erwärmen Chlorcyan, zum Theil in festen Krystallen, ausgiebt; die andere Verbindung ist eine weisse krystallinische Masse, welche beim Erhitzen sich grossen Theils zersetzt, desgleichen durch Zusatz von Wasser, und mit Ammoniak ein gelbes Pulver erzeugt.

Borchlorid absorbirt nach C. A. Martius (Ann. d. Ch. u. Pha. CIX.

Seite 79) unter starker Wärmeentwicklung Cyanchloridgas, es entsteht ein weisser, lockerer, krystallinischer Körper, daraus Chlorbor allmälig in kleinen farblosen Prismen krystallisirt, $= CyCl + BoCl_3$, riecht nach Chlorcyan, ist in hoher Temperatur unter einiger Zersetzung sublimirbar und wird durch Wasser unter starker Erhitzung zersetzt, unter Entwicklung von Cyanchlorid entsteht Chlorwasserstoff und Borsäure; daher wohl auch das schwache Rauchen der Verbindung an der Luft. Wasserfreier Weingeist zersetzt den Körper auch.

Endlich vereinigen sich alle drei Verbrennungsproducte des Cyans mit Ammoniak, aber nicht ganz in gleichen Verhältnissen, das Chlorid mit 2, das Bromid mit 2 und 6, das Iodid mit 1 und 3 Aequiv. Ammoniak. Die beiden gleichen Verbindungen haben sehr übereinstimmende Eigenschaften:

$CyCl + 2H_3N$	$CyBr + 2H_3N$
bildet weisse Lakmus röthende Krystallkörner;	bildet farblose Nadeln;
geruchlos;	
beim Erhitzen	noch vor dem Glühen
schmelzend;	
unter schwachen Verknistern,	unter Kochen
Ammoniak ausgebend und später Chlor- oder Brom-Wasserstoff-Ammoniak, Mellon hinterlassend ($6H_3N + 3C_2N$ Comb. $= 2H_3N, 3H_3NH$Comb., C_6N_4);	
in Wasser sich auflösend und wie es scheint weder in der Kälte noch in der Wärme sich dabei verändernd: der weisse krystallinische Abdampfungsrückstand verhält sich beim Erhitzen gerade so wie vor der Auflösung; man hätte können Chlor- oder Brom-Wasserstoff-Ammoniak und cyansaures Ammoniak oder Harnstoff erwarten (vielleicht auch Chlorcyanammid);	
Vitriolöl entwickelt	
Chlorwasserstoff frei von Kohlensäure;	BromWasserstoff mit Bromdämpfen;
Salpetersäure	
entwickelt Stickstofftetroxyd, Kohlensäure, Chlorwasserstoff und wenig Chlor;	macht Brom frei;
Salzsäure	
wirkt in keiner Form ein;	löst ohne Gasentwicklung auf;
Aetzkalilösung	
treibt Ammoniak aus.	

Das beschriebene *Cyanbromid-Ammoniak* absorbirt langsam Ammoniakgas und bildet eine Flüssigkeit, welche nach Ammoniak riecht, schon bei 25 bis 30° ins Kochen geräth und unter Abgabe von 4 Aequiv. Ammoniak in die angegebene Verbindung zurückgeht.

Das *CyanIodid* verbindet sich mit *Ammoniak* in 2 Verhältnissen, aber diese sind, wie schon angegeben, andre als die beim Chlorid und Bromid

beobachteten; doch findet man hier noch eine Aehnlichkeit mit dem Bromid insofern, als die niedere Verbindung, hier $= CyI + H_3N$, ebenfalls fest, die höhere Verbindung, hier $= CyI + 3H_3N$, flüssig ist, das letztere an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unter Abgabe von 2 Aequiv. Ammoniak in die erste übergeht; bei 50° geht dieser Theil des Ammoniaks unter Aufwallen (Sieden) fort. Die erste Verbindung bildet bei der Absorption des Ammoniakgases vom CyanIodid undeutliche Krystalle, bei der Reduction aus der letzten (flüssigen) Verbindung kommt sie als eine krystallinische blättrige Masse zum Vorschein. Diese Verbindung giebt bei weiterem Erhitzen unter Schmelzen noch mehr Ammoniak aus, dann ein Sublimat von IodWasserstoffAmmoniak und es bleibt Mellon mit gelber Farbe zurück. Da die Elemente von $3(H_3N + C_2NI)$ sich zu $2H_3N$, $3HI$ und C_6N_4 gruppiren können, so ist wohl möglich, dass beim Erhitzen der Verbindung auch freies Iod erscheine, was angegeben wird, nämlich entweder durch Zersetzung von IodWasserstoff durch blosse Erhitzung oder durch Verbrennung des Wasserstoffs mittels atmosphärischer Luft.

Anhang. Ein eigenthümlicher, gelber ölartiger Körper entsteht bei Einwirkung der Chlorine auf CyanWasserstoff oder CyanQuecksilber (wahrscheinlich auch auf andre Cyanide) im Sonnenlichte sowohl unter Abschluss als unter Zutritt von Wasser; das Sonnenlicht wirkt auch hier im Winter bedeutend schwächer als im Sommer; im blossen Tageslichte ist die Wirkung bedeutend langsamer, auch bildet sich viel weniger von diesem Körper.

Derselbe ist zuerst von Gay-Lussac beobachtet worden, der ihn *acide chlorocyanique* nannte; die Chemiker, welche ihn später untersuchten, Serullas, Bouis, nannten ihn gelbe *Flüssigkeit* oder *gelbes Oel*, L. Gmelin führt ihn unter dem Namen *Chlorcyan-Oel* auf. Bouis analysirte ihn zuerst und fand darin C 10,67, N 8,38, Cl 78,63 (2,32% Verlust). Serullas betrachtet den Körper als ein Gemisch und nimmt darin Chlorcyan (also wohl das flüssige mit der Formel Cy_2Cl_2), Kohlenstoffmonochlorid und Stickstoffchlorid an. Bouis stellt, seiner Analyse nach, die Formel $C_6N_2Cl_7 = C_4N_2Cl_4 + C_2Cl_3$ auf. Die Formel giebt die Procente für C 11,52, N 8,96, Cl 79,52. Dass hiernach die Untersuchung des Körpers noch nicht geschlossen sein kann, wird wohl Jedermann zugeben und aus dem Folgenden deutlich ersehen.

Das gelbe Oel hat einen stechenden, eigenthümlich gewürzhaften Geruch, reizt zu Thränen und Husten, schmeckt sehr ätzend und wirkt bei Weitem weniger giftig als das flüssige Chlorcyan (Cy_2Cl_2), welches Chlorid man dem Geruche nach hier vermuthen könnte. Es reagirt nicht auf Lakmus, löst sich nicht in Wasser auf, leicht in Weingeist und Aether und ist aus der spirituösen Lösung durch Wasser fällbar, jeden Falles aber mehr oder minder verändert. Es macht auf Papier Fettflecken, die aber beim Erwärmen wieder verschwinden, trotz dem, dass die Verbindung nach Liebig erst gegen 400° sieden soll. Bouis hat dem zuwider beobachtet, dass der ölige Körper bei rascher Erhitzung, sogar nur in Wasser von 85°, heftig verpuffe, bei langsamer Erhitzung in einem Wasserbade aber ohne Gefahr zum Kochen komme und dann selbst über freiem Feuer destillirt werden könne. Hierbei entwickelt sich Stickstoffgas (der Angabe nach auch Kohlensäure, woher aber diese entstehen solle, ist nicht einzusehen, wenn die

Formel richtig ist) und es destillirt eine farblose Flüssigkeit, welche beim Erkalten Kohlenstoffsesquichlorid (C_2Cl_3) absetzt. Bei wiederholter Destillation der jedesmaligen ersten Portionen der Destillate, aus denen das immer mit zum Vorschein kommende Kohlenstoffsesquichlorid ausgeschieden wird, erhält man eine klare, farblose Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, bei 85° ins Sieden kommt, diesen Siedepunkt aber nicht beibehält: derselbe steigt fortwährend, wie weit, ist nicht angegeben; die Flüssigkeit riecht sehr stark reizend, schmeckt ätzend und röthet stark Lakmus, brennt mit rother grüngesäumter Flamme, löst sich nicht in Wasser auf, wohl aber und sehr leicht in Weingeist und Aether; nach dem Trocknen über Chlorcalcium fand Bouis darin 12,09 C, 5,00 N und 81,26 Cl (1,65% Verlust) und leitet daraus die Formel ab: $C_{10}N_2Cl_{11} = C_4N_2Cl_2 + 3\,C_2Cl_3$; mit Ammoniak entsteht aus dem betreffenden Destillate Salmiak, Kohlenstoffsesquichlorid und „andere Producte". Die Beobachtungen Serullas' weichen insofern von denen Bouis' ab, als erster das gelbe Oel über ein Gemeng von Chlorcalcium und kohlensaurem Kalk abdestillirte und zwar, wie es scheint, immer zur Trockne: hierbei kam anfangs eine reichliche Gasentwicklung zum Vorschein, die bei den folgenden Destillationen sich nicht mehr zeigte; ausserdem destillirte eine farblose, stechend riechende, saure Flüssigkeit, es sublimirte Kohlenstoffchlorid und es blieb Kohle zurück; bei wiederholter Destillation soll endlich ein Gemisch von Kohlenstoffmonochlorid und Chlorwasserstoff übergehen. Hiernach müsste also der Körper auch wasserstoffhaltig sein, was allerdings der Verlust, den Bouis bei seinen Analysen erhielt, annehmen liesse.

Das gelbe Oel verbrennt beim Entzünden *ohne* Explosion (was nach seinem Verhalten bei rascher Erhitzung etwas auffällig ist) mit rother, wenig russender Flamme, ohne Rückstand zu hinterlassen.

Unter Wasser erleidet das Oel eine fortwährende Zersetzung: es entwickelt sich Stickstoffgas und Kohlensäure, nach Serullas selbst 1 Jahr lang und fortwährend in dem Verhältnisse wie 3 : 1 dem Maasse nach; aus der Flüssigkeit, welche einen starken Gehalt von Chlorwasserstoff hat, scheidet sich Kohlenstoffsesquichlorid ab. Dieselben Producte sah Serullas auch bei 100°, aber viel rascher, entstehen. Bouis bestätigt die Entwicklung der Gase im Allgemeinen, auch die Bildung von Chlorwasserstoff, welche augenblicklich bei Berührung mit Wasser einträte (dann sollte man eigentlich Röthung des gewöhnlichen feuchten Lakmuspapiers erwarten!); von der Bildung von Kohlenstoffsesquichlorid spricht er blos bei den Angaben über die Verändrung, welche das Oel mit Wasser und Chlor im Sonnenlichte erleidet: hier werden als weitere Producte nur noch die beiden genannten Gase aufgeführt. Ohne Wasser wirkt Chlor nicht auf das Oel.

Die Einwirkung von Salpetersäure, von Ammoniak und von Kalium auf das Chlorcyan-Oel hat Bouis, die von Kalium auch Serullas untersucht; aber aus den Angaben erhält man kein Licht über die wahre Natur des Oeles oder irgend eine Bestätigung der Resultate der Analyse; daher kann man, so verdienstlich die Versuche sind, vor der Hand hier davon absehen.

Verbindungen des Cyans mit Schwefel.

Ob man gleich nicht mit voller Bestimmtheit weiss, dass sich Cyan direct mit Schwefel verbinde, so geht doch die Vereinigung beider Körper, wenn eine zweite Anziehung unterstützend wirkt, leicht vor sich. Was die directe Vereinigung betrifft, so giebt Kemp an, dass Schwefel in Cyan, was durch Druck verflüchtigt worden ist, sich in eine dunkelgraue Substanz verwandelt habe, die auch unverändert geblieben sei, als durch Oeffnen der Glasröhre das überschüssige Cyan entfernt ward. Leider ist diese Substanz nicht analysirt worden und es lässt sich also über deren Natur gar nichs angeben. Ebenso wenig weiss man etwas Weiteres über einen Körper, welcher beim Erhitzen von CyanQuecksilber mit Schwefel nach H. Davy entstehen und Schwefelcyan sein soll. — Cyan und Schwefel verbinden sich aber, wenn einer dieser Körper oder beide in Verbindungen sich befinden. Lässt man Cyangas auf SchwefelKalium wirken, so entsteht ein Körper, in welchem Schwefelcyan anzunehmen ist (mit SchwefelWasserstoff scheint sich Cyan unverändert zu vereinigen) und ebenso entsteht Schwefelcyan, wenn Schwefel auf mancherlei Cyanide einwirkt, ohne dass dasselbe in Freiheit kommt; und der Fall, dass beide Körper in gebundenem Zustande gegeben und sich doch vereinigen können, findet z. B. Statt, wenn die Sulphide der Alkalimetalle, besonders die höheren (Hypersulphide) mit verschiedenen Cyaniden, wie von Eisen, Blei zusammenkommen und umgekehrt entsteht Schwefelcyan, wenn z. B. CyanKalium auf mehre Sulphide, selbst die von Eisen einwirkt.

Wieviel Sulphide vom Cyan bestehen, weiss man noch nicht genau, doch kann man wohl zwei oder drei annehmen. Am bekanntesten und am vielseitigsten untersucht ist das Monosulphid, was analog wie das Monoxyd saure Eigenschaften zeigt und ebenso wie dieses noch nicht für sich hat erhalten werden können, sondern wie das Oxyd nur in Verbindung mit WasserstoffOxyd oder basischen Oxyden zu beobachten gewesen ist, so das Sulphid nur mit WasserstoffSulphid oder basischen Sulphiden.

Cyanmonosulphid.

Es ist gewiss auffallend, dass das Cyanmonosulphid fast das einzige Sulphid sein soll, was nicht für sich darstellbar wäre. Und doch kann hierin kein Grund gesucht werden, an der Existenz dieses Körpers zu zweifeln. Man hat einige Analogie im Schwefelwasserstoff-Ammoniak, was in reinem Zustande wenigstens nur bei — 18° bestehen kann, sonst unter Ausstossung von Ammoniak Zweifach-Schwefelwasserstoff-Ammoniak bildet; gar wohl darf man hier auch das Monosulphid des Baryums anführen, was nach H. Rose's gründlichen Untersuchungen in wässriger Auflösung für sich nicht unverändert bleibt. Aehnlich verhält sichs nach späteren Untersuchungen mit den Monosulphiden von Kalium und Natrium. Auch muss das Magnesiumsulphid erwähnt werden, was auch noch unbekannt ist. Und doch erzeugen sich diese Körper in Verbindung mit Sulphosäuren ebenso gut wie das Cyanmonosulphid mit Schwefelbasen und erhalten sich längere Zeit.

Gegen die Annahme von Cyanmonosulphid und dessen Verbindungen mit andern Sulphiden (Sulphobasen), welche Annahme schon früher vielfach gemacht und besonders von Völckel vertheidigt worden ist, hat man Mancherlei eingewandt. Es wird wohl völlig gerechtfertigt erscheinen, wenn hier alle die Einwände mit Stillschweigen übergangen werden, welche so wenig Gewicht haben, dass man sie neuerlich nicht wiederholt hat. Folgende „Thatsachen" werden der Annahme, dass Cyanmonosulphid den sauren Bestandtheil einer Gruppe von Schwefelsalzen ausmache, jetzt noch als entgegenstehend angesehen:

SchwefelcyanKupfer, SchwefelcyanBlei u. s. w. werden vollständig durch SchwefelWasserstoff zerlegt, unter Bildung von SchwefelcyanWasserstoff und Ausscheidung der entsprechenden Schwefelmetalle; Schwefelcyan-Blei werde durch Digeriren oder Kochen mit Wasser in SchwefelcyanWasserstoff und in BleiSchwefelcyanOxyd zerfällt; SchwefelcyanWasserstoff besitze einen rein sauren Geruch und Geschmack; Schwefelcyan-Kalium und -Natrium u. s. w. schmecken rein salzig und entwickeln auf Zusatz einer Säure keinen SchwefelWasserstoff.

Was zuerst die Beweismittel betrifft, die vom Geschmack und Geruch hergenommen sind, so sollte man diese als völlig bedeutungslos ohne Weiteres bei Seite stellen. Dass ein Körper so oder so schmeckt oder riecht, ist bei der Bestimmung des chemischen Charakters oder der Zusammensetzung eines Körpers ohne alles Gewicht: Antimonsäure, Kieselsäure, Wolframsäure schmecken nicht sauer und sind doch Säuren, ChlorWasserstoff und Alaun schmecken und reagiren sauer und sind doch keine Säuren, einfach kohlensaures und kieselsaures Kali oder Natron schmecken wie reines Alkali und sind doch neutrale Salze, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsen-Tri- und Pentasulphid, Gold-Mono- und Tri-Cyanid sind Säuren und haben doch keinen Geruch, Stickstofftrioxyd ist eine Säure, hat zwar Geruch, aber keinen (essig-)sauern, SchwefelKohlenstoff ist eine Säure und hat einen ganz andern Geruch als einen (essig-)sauern. Wenn aber der Geschmack und zwar der s. g. salzige, als ein Kennzeichen eines Salzes angesehen werden sollte (wie viele ausgemachte Salze haben aber *keinen*, oder einen bittern, süssen, sauren, alkalischen oder andern Geschmack!), so müsste man eben $KaS + CyS$ schreiben; denn Haloidsalze (zu deutsch: *salzähnliche Salze!*) sind in der Wissenschaft nicht haltbar: $NaCl$ ist neben $NaO\,SO_3$, SnF_2 neben $NaS\,SnS_2$ nicht zu stellen, weder der Formel noch den chemischen Eigenschaften nach: weder ChlorNatrium noch FluorZinn sind Salze! SchwefelWasserstoff ist ferner keine Säure, man mag die Formel stellen, wie man will, $H + CyS_2$ oder $HS + CyS$, ebensowenig wie $H + Cl$ oder $H + S$ eine Säure ist, oder $HO + NO_5$.

Entwicklung von SchwefelWasserstoff würde Statt finden, wenn in den so genannten RhodanVerbindungen (*Rhodan*, $= CyS_2$, in Verbindung mit verbrennlichen Körpern, wie H, Ka, Na, Pb u. s. w.) nicht zu gleicher Zeit ein Körper zugegen wäre, welcher den SchwefelWasserstoff, so wie er „sich bildet", augenblicklich in Beschlag nähme; diess ist das CyanMonosulphid. Weder das Wasser noch das Cyanmonoxyd werden für sich bemerkbar, wenn man die Basis eines trocknen Cyanates entweder zerstört (wie z. B. durch Chlor- oder Schwefel-Wasserstoff) oder in andre Verbindungen über-

führt (wie durch Sauerstoffsäuren). Versetzt man eine concentrirte Auflösung von SchwefelZinnNatrium ($NaS + SnS_2$) mit ChlorWasserstoff oder einer Sauerstoffsäure, so wird entweder gar kein oder nur sehr wenig SchwefelWasserstoff frei, weil er bei seiner Bildung mit dem ZinnBisulphid sich so fest verbindet, dass ein geruchloser Körper entsteht. Es ist allerdings ein viel seltnerer Fall, dass SchwefelWasserstoff von Sulphosäuren aufgenommen wird, als der, dass SauerstoffWasserstoff mit Sauerstoffsäuren in chemische Verbindung eingeht: aber unmöglich ist er nicht, wie die Erfahrung zeigt, und also wird auch die Stärke der Anziehung des SchwefelWasserstoffs in den resp. Verbindungen verschieden sein und *kann* in der Schwefelblausäure einen sehr hohen Grad erreichen.

Diess möchte sich auch in dem Verhalten des SchwefelWasserstoffs zu den Verbindungen des CyanMonosulphids zu den Sulphiden der Silbergruppe zeigen: letztere werden durch den SchwefelWasserstoff verdrängt und ausgeschieden und zwar mit verschiedener Schnelligkeit: während SchwefelSilber und -Quecksilber rasch sich ausscheiden, sieht man die Sulphide von Kupfer und Blei aus den getrockneten SchwefelcyanSalzen langsam erscheinen; die Sauerstoffsalze aber, die Chloride, Bromide, Iodide von allen vier Metallen liefern mit gleichmässiger Hast und Schnelligkeit mit SchwefelWasserstoff die resp. Sulphide. Die Zersetzung der genannten SchwefelcyanMetalle durch SchwefelWasserstoff ist völlig analog mit der Zersetzung der salpetersauren Salze von Kupfer und Quecksilber und noch einer grossen Menge von andern QuecksilberSauerstoffsalzen durch Wasser: hier wird allerdings in der Regel nur ein gewisser Theil, die Hälfte, zwei Drittel, drei Viertel der Säure entzogen; aber das Wasser kann sich auch aller (z. B. an Quecksilbermonoxyd gebundenen) Salpetersäure bemächtigen und zwar nur vermöge seiner stärkern Anziehung zum Stickstoffpentoxyd, keineswegs unterstützt durch eine Verwandtschaft zur Base (zum Oxyde des Quecksilbers). Die Verdrängung von Blei-, Silber-, Kupfer-, Quecksilbersulphid durch SchwefelWasserstoff ist nur dann auffällig, wenn man darauf bestehen müsste, den SchwefelWasserstoff als eine Säure zu betrachten: diesen Charakter hat er ebenso wenig, als das Wasser unter den Oxyden. SchwefelWasserstoff tritt als Basis auf, wie das Wasser, welches Verhalten man freilich bisjetzt wegen der Seltenheit ganz übersehen hat: SchwefelWasserstoff ist bei Weitem weniger mit andern ebenbürtigen Körpern verbindbar als das Wasser. Von der althergebrachten falschen Meinung, die Verbrennungsproducte des Wasserstoffs, also auch der SchwefelWasserstoff, seien Säuren, muss man sich erst völlig lossagen, will man die einschlägigen „Thatsachen“ richtig beurtheilen.

Es bleibt also nur noch die „Thatsache“ als ein Grund gegen die hier angenommene Ansicht übrig, nämlich, dass beim Kochen des SchwefelcyanBleis mit Wasser eine Verbindung dieses SchwefelcyanBleis mit Bleioxyd entsteht: SchwefelBlei, kann man sagen, wird ja nicht durch Wasser zersetzt, unter den obwaltenden Umständen, und hier müsste doch eine solche Zersetzung vor sich gehen. Allein ist man etwa bei der Annahme, das Blei einem Schwefelcyan, CyS_2, entgegenzustellen, besser daran? Hier muss das Blei das Wasser zersetzen: weiss man von einer Wasserzersetzung durch Blei, unter den gegebenen Umständen, etwas? Es erhebt sich also die

Schwierigkeit nach beiden Seiten hin und somit kann die „Thatsache“ weder für noch gegen die eine Ansicht gebraucht werden.

Dagegen erkläre man, wie es möglich sei, dass Kalium oder Natrium mit einem Schwefelcyan (CyS_2 = dem hypothetischen *Rhodan*) in Verbindung sich halten könne, da diese beiden Elemente in Berührung mit jedwedem Schwefelcyan, auch mit dem an Kalium gebundenen bei *geringer Erhöhung der Temperatur* unter starker Erhitzung zuerst und vorzugsweis Schwefel-Kalium oder -Natrium bilden. Es kann hiernach auf keinen Fall angenommen werden, dass das Kalium einem Cyansulphide entgegenstehe, oder mit andern Worten, dass das Cyan stärkere Anziehung zum Schwefel besitze, als das Kalium (bis dasselbe vollständig in Monosulphid übergegangen ist), um so weniger, als das SchwefelcyanKalium eine sehr hohe Temperatur für sich aushält: hier müsste ohne alle Widerrede SchwefelKalium entstehen, wenn wir die Einwirkung des Kaliums auf andre Sulphide nur einiger Maassen berücksichtigen; aber das Kalium entzieht ja, wie gesagt, schon bei sehr niederer Temperatur den Schwefel *jedem* Cyansulphide. Diese Zusammenstellung von Kalium mit einem Cyansulphide ist bei Weitem weniger mit sonstigen Erfahrungen zu vereinigen, als die Verdrängung von Blei-, Silber-, Kupfer-, Quecksilber-Sulphid aus der Verbindung mit Cyanmonosulphid durch SchwefelWasserstoff, welche Verdrängung nur nach vorgefassten Meinungen als schwierig oder unmöglich erschienen. Nur mit Einem Worte sei noch ein Scheingrund erwähnt, dem man wegen der Autorschaft grosses Gewicht beizulegen geneigt sein könnte, nämlich dass das Kalium in SchwefelcyanKalium nicht frei, sondern überall (?) (hier) an Cyanbisulphid gebunden sei: dieselben Gegengründe, welche S. 32 vorgebracht worden sind, haben auch hier ihre Giltigkeit.

Die Bildung dieses Monosulphids ist sehr leicht, wenn eine Anziehung von Seiten eines basischen Sulphids mitwirkt. So entsteht SchwefelcyanKalium, wenn Cyangas auf die verschiedenen Sulphide des Kaliums wirkt: Monosulphid giebt hierbei CyanKalium (2 Cy, 2 KaS = KaCy, KaS + CyS), mit Bisulphid erscheint kein Nebenproduct ($Cy + KaS_2 = KaS + CyS$), von den höhern Sulphiden wird unter Bildung des nämlichen Schwefelsalzes Schwefel ausgeschieden (z. B. Cy mit KaS_5 giebt KaS + CyS und 3 S). Umgekehrt bilden sich gleiche Schwefelsalze, wenn Schwefel auf verschiedene Cyanide in höhern Temperaturen einwirkt. Und endlich entstehen dergleichen aus verschiedenen Verbindungen beider Elemente: so wenn SchwefelKalium, besonders die Hypersulphide, mit verschiedenen Cyaniden, wie von Wasserstoff, Eisen, Blei, Quecksilber zusammen erhitzt werden, auch in Auflösungen. Endlich kann das Cyansulphid sich erzeugen, wenn Cyan bei seiner Bildung mit Schwefel zusammenkommt, so bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Natriumamid nach Geuther und Beilstein, wo aus 3 NaH_2N und 4 CS_2 sich bilden 2 (NaS CyS), NaS, H_3N, 3 HS; das Product sieht tiefgelbbraun aus und kann daher nicht blos die genannten Producte enthalten. Ferner entsteht CyanSulphid bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak in weingeistiger Auflösung; nach Gélis, welcher die Methode in Frankreich sich patentiren liess, geht diese Umwandlung auch in wässriger Flüssigkeit, bei 90 bis 100° vor sich; es wird neben SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak nur SchwefelWasserstoff frei:

$2(H_3NHS + CS_2) = H_3NHS + C_2NS + 4HS$. Desgleichen erzeugt sich SchwefelCyan bei der Erhitzung der kohligen Masse, welche bei Einwirkung von Vitriolöl auf stickstoffhaltige (thierische) Körper entsteht.

Die Zersetzungen des SchwefelCyans in seinen Verbindungen sind sehr vielfältig. Sie sind abhängig von einer besondern Anziehung des Cyans zum Schwefel, so dass ein höheres Sulphid entsteht, von der Anziehung des Schwefels zum Kohlenstoff, welche die Anziehung des letztern zum Stickstoff entweder ganz aufhebt oder zur Bildung einer andern Verbindung, des Mellons, abändert; dann aber kommt noch das oft nicht fern zu haltende Wasser in seinen beiden Elementen ins Spiel und endlich treten nicht wenige Producte bei diesen Zersetzungen auf, deren Entstehung wir schon deshalb nicht verstehen, weil wir von den verschiedenen Anziehungen zwischen den Elementen oder deren Gruppen bis jetzt nicht die geringste Vorstellung haben.

Letzteres findet besonders bei den Zersetzungen von SchwefelCyan-Wasserstoff und Wasserstoff-Ammoniak Statt: dieselben sind so eigenthümlich und mannigfach, dass auf diese Körper selbst verwiesen werden muss. Nur soviel ist darüber ganz im Allgemeinen zu bemerken,

dass die nächsten Bestandtheile nur selten unter den Zersetzungsproducten erschienen sind,

dass wohl die letzten Elemente des SchwefelCyans in andern Verhältnissen sich verbinden, auch auseinanderfallen, aber dann in neue anorganische Verbindungen (wie Ammoniak, SchwefelKohlenstoff, Kohlensäure) eingehen,

dass niemals bis jetzt KohlenWasserstoffe sich gezeigt haben,

dass unverändert bleibendes Cyan mit Wasserstoff vereinigt zum Vorschein kommt und diese Verbindung sowohl für sich als auch mit Ammoniak vereinigt,

dass ferner das Cyan mit Schwefel in andern Verhältnissen zusammentritt,

dass endlich eine Reihe von eigenthümlichen, hinsichtlich ihrer chemischen Natur und der Gruppirung ihrer Elemente unbekannten Körpern sich bildet.

Das sind etwa die Zersetzungsproducte, welche aus den beiden genannten Substanzen für sich unter den gewöhnlichen Verhältnissen oder bei mehr oder minder erhöhter Temperatur, höchstens unter Zutritt von Wasser entstehen. Dass bei Gegenwart von Verbrennungsunterhaltern, besonders in höhern Temperaturen, oft neben den angegebenen Producten auch Verbrennungsproducte, zunächst von Wasserstoff und Schwefel, dann auch von Kohlenstoff, entstehen, kann man voraussehen.

Ueber die Zersetzungen der übrigen SchwefelCyan-Verbindungen lässt sich, auch wenn man diese gruppenweis zusammennimmt, kaum Etwas im Allgemeinen vorbringen, da die Versuche zu ungleichmässig angestellt worden sind. So haben wir nur sehr geringe Beobachtungen über das SchwefelcyanBaryum im Vergleich mit denen über das SchwefelcyanKalium; über das Verhalten des Schwefelcyan-Mangans und -Nickels im Feuer ist etwas Weniges bekannt, über das von Schwefelcyan-Kobalt aber fast Nichts. Es kann daher eine allgemeine Uebersicht aller Zersetzungen keinesweges mit Aussicht auf einigen Erfolg versucht oder erwartet werden.

Alle Zersetzungen ändern sich nicht unbedeutend durch die Gegenwart von Wasser ab und da von manchen SchwefelcyanVerbindungen angegeben wird, sie seien ohne alles Wasser gar nicht herstellbar, so kann man nicht sagen, wie weit dieses auf die Verschiedenheit der Zersetzungen Einfluss haben möchte. Das wasserfrei darstellbare SchwefelcyanKalium lässt sich unter Abhaltung der Luft, ohne Verändrung zu erleiden, glühen, wohl auch SchwefelcyanNatrium; Schwefelcyan-Baryum, -Strontium und -Calcium hingegen, welche eine sehr kleine Menge von Wasser noch zurückhalten, erleiden eine sehr geringe Zersetzung, welche durch Entwicklung von etwas Stickstoff und Schwefel angekündigt wird, sowie durch etwas Kohle, welche beim Auflösen des braunen Glühungsrückstandes zurückbleibt; diese geringe Zersetzung der genannten SchwefelcyanVerbindungen könnten also dem Wasser zugeschrieben werden. An der Luft bildet sich aus Schwefelcyan-Kalium beim Glühen schwefelsaures Kali und das Cyan muss auf gewöhnliche Weise verbrennen; bei Gegenwart von Wasser bildet sich aus dem Cyan Kohlensäure und Ammoniak, während das SchwefelKalium sich noch erhält, vielleicht in Bisulphid sich umwandelt. Unter gleichen Umständen liefert Schwefelcyan-Baryum, schweflige Säure, Schwefel-Kohlenstoff, Cyan und Stickgas und der endliche Rückstand ist ein Gemeng von SchwefelBaryum, kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt. Was noch für Zersetzungen am SchwefelcyanKalium beobachtet worden sind, mag man bei diesem nachsehen; hier ist es überflüssig, sie aufzuführen, da bei den übrigen Alkalimetall-Verbindungen analoge Beobachtungen nicht gemacht worden sind, also von einer allgemeinen Uebersicht die Rede nicht sein kann.

Das Gleiche gilt von den SchwefelcyanVerbindungen der Erdelemente.

Von den beiden Eisen-Schwefelcyaniden wird angegeben, dass beim Erhitzen derselben Schwefelkohlenstoff entwickelt werde und „Mellon-Eisen“ zurückbleibe, von dem Schwefelcyan-Mangan und -Nickel aber, dass Stickgas, Cyangas und SchwefelKohlenstoff daraus entweichen und aus den schwärzlichen Rückständen mit ChlorWasserstoff SchwefelWasserstoff entbunden werde, unter Zurücklassung von Mangan- und Nickel-haltender Kohle. Ganz in gleicher Weise wird die Zersetzung der Zinkverbindung beschrieben, nur dass der mit ChlorWasserstoff ausgezogene Erhitzungsrückstand für Mellon ausgegeben wird.

Wird Schwefelcyan-Blei in verschlossenen Gefässen erhitzt, so giebt es SchwefelKohlenstoff und Kohle aus und hinterlässt Schwefelblei, offenbar mit Kohle, vielleicht auch mit Mellon vermengt. Unter den Zersetzungsproducten des SchwefelcyanSilbers wird besonders SchwefelcyanWasserstoff hervorgehoben. SemischwefelcyanQuecksilber entwickelt beim Erhitzen Stickstoffgas, SchwefelKohlenstoff und Quecksilberdampf; im Rückstande, der Schwefel-Quecksilber, Kohlenstoff und Stickstoff enthält, vermuthet man Mellon; derselbe wird nicht von Salpetersäure oder Salzsäure angegriffen, wohl aber von Salpetersalzsäure, welche den Körper vollständig auflöst. Die Einwirkung der Hitze auf MonoSchwefelcyanQuecksilber ist ziemlich gleich, nur wird unter den ersten flüchtigen Zersetzungsproducten kohlensaures Ammoniak aufgeführt und nach Verflüchtigung des SchwefelQuecksilbers der bleibende gelbliche oder bräunliche Rückstand für Mellon ausgegeben. SemisulphocyanKupfer giebt beim Erhitzen über 130° zuerst etwas Stickstoff- und

Cyangas; der Rückstand enthält neben dem Kupfer noch Schwefel; das in Salpetersalzsäure Unlösliche hält man für Mellon. Vom Monosulphocyan-Kupfer werden im Ganzen die nämlichen Zersetzungsproducte erwähnt, nur muss mehr Schwefel zum Vorschein kommen und da der Körper nicht wasserfrei dargestellt werden kann, so war bei seiner Zersetzung durch Hitze SchwefelcyanWasserstoff als gewiss vorauszusehn.

Es mag nochmals wiederholt werden, dass die übrigen Zersetzungen der SchwefelcyanVerbindungen sich kaum im Allgemeinen besprechen lassen, da die betreffenden Beobachtungen nur stellenweis angestellt sind. So ist die Einwirkung der Verbrennungsunterhalter in höheren Temperaturen nicht überall ermittelt, ebenso die der Salpetersäure u. s. w.

Die Angabe der Eigenschaften der einzelnen *Schwefelcyan-Verbindungen, schwefelcyansauren Salzen* findet man im Folgenden.

SchwefelcyanWasserstoff $= HS + CyS$, ebenso wenig lange haltbar, wie die entsprechende Sauerstoffverbindung, ist von Wöhler durch Behandlung von Schwefelcyan-Quecksilbersemisulphid mit trocknem Schwefelwasserstoffgas erhalten worden: die Verbindung setzt sich in der Röhre als eine farblose ölige Flüssigkeit an, welche in niedriger Temperatur strahlig zu krystallisiren scheint, sich aber schnell zu CyanWasserstoff und einer andern Schwefelverbindung zersetzt, die man *Ueberschwefelblausäure* nennt und durch die Formel HC_2NS_3 vorstellt; also muss aus 3 Aequiv. Schwefelblausäure 1 Aequiv. CyanWasserstoff ausscheiden: denn $3\,HCyS_2 - HCy = 2\,HCyS_3$.

Mit Wasser und Weingeist ist die Verbindung leicht zu vereinigen. Die wässrige Auflösung, die s. g. wässrige Schwefelblausäure, wird unter gleich anfänglich zugesetztem Wasser auf gleiche Weise erhalten, wie die wasserfreie nach Wöhlers Methode. Statt der Quecksilbersemisulphid-Verbindung kann man auch das Schwefelcyan-Silber mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzen, oder auch mit ChlorWasserstoff. Schwefelcyan-Blei und -Kupfer zersetzen sich durch SchwefelWasserstoff nicht oder nur oberflächlich, das erste war leichter zu erwarten als das letzte; wie Chlor- oder Iod-Wasserstoff darauf wirken, ist nicht angegeben. Auch Sauerstoffsäuren hat man auf Schwefelcyan-Metalle (Kalium oder Baryum) einwirken lassen, um unter Zersetzung von Wasser die Schwefelblausäure zu erzeugen: die angewandten Säuren waren Schwefel-, Phosphor-, Oxal- und Weinsäure, womit aber Kali wenn auch schwer-, jedoch immer etwas lösliche Salze bildet, und man hat daher, um die Schwefelblausäure aus SchwefelcyanKalium hinreichend rein zu gewinnen, dieselbe der Destillation unterworfen, wodurch zwar die resp. Kali Sauerstoffsalze zurückbleiben, die Säure aber wieder durch Zersetzungsproducte verunreinigt zum Vorschein kommt. Nur aus SchwefelcyanBaryum ist die Säure bei Anwendung der aequivalenten Mengen von Schwefelsäure und allenfalls von Oxalsäure ohne Destillation hinreichend rein zu erhalten.

Die Flüssigkeiten, welche man erhalten hat, riechen stechend, etwa wie Essigsäure, schmecken sauer, wirken giftig gleich dem CyanWasserstoff, röthen Lakmus, haben verschiedenen Siedepunkt gezeigt (85°, 102°); A. Vogel hat bei — 12,5° darin 6seitige Säulen sich bilden gesehen; dass

die spec. Gew. verschieden sein müssen, begreift man ohne Weiteres, Porret giebt als höchstes spec. Gew. 1,022 an.

Die „Schwefelblausäure“ zersetzt sich um so leichter und schneller, je concentrirter sie ist, und je höher die Temperatur, der sie ausgesetzt wird; es tritt eine gelbe Färbung ein, worauf bald ein gelbes Pulver sich absetzt; dabei entsteht Ammoniak, SchwefelWasserstoff, SchwefelKohlenstoff und Kohlensäure; das gelbe Pulver wird jetzt mehrentheils für „Ueberschwefelblausäure“ ausgegeben, sonst hielt man es auch für reinen Schwefel. Bei grösster Concentration soll die Zersetzung hier vor sich gehen, wie im wasserfreien Schwefelcyan-Wasserstoff, nämlich $3\,HCyS_2$ zu HCy und $2\,HCyS_3$; bei den grösseren Verdünnungen wird aber allemal Ammoniak gebildet: mit 2HO bildet HC_2NS_2 nämlich H_3N, CO_2 CS_2; mit 4HO dagegen H_3N, 2HS, $2\,CO_2$; keine dieser Zersetzungen ist isolirt und in sich abgegrenzt zu beobachten. Mit mehren Sauerstoffsäuren, so wie mit ChlorWasserstoff treten diese Zersetzungen viel schneller ein, als für sich. Mit Salpetersäure jedoch und mit Iodsäure findet eine Oxydation des Kohlenstoffs und des Schwefels Statt, neben der Bildung von Ammoniak; auch scheidet sich mit der ersten ein röthlichgelber Körper aus, den man neuerdings Pseudoschwefelcyan genannt hat, und dessen Zusammensetzungsformel noch nicht allgemein gleichmässig bestimmt ist. Ebenso wird auch mehr oder weniger tiefgehende Oxydation mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoff herbeigeführt. Mit überschüssigem SchwefelWasserstoff bildet sich aus dem SchwefelcyanWasserstoff Kohlenstoffbisulphid und Ammoniak, also ganz so wie sich aus Cyansäure-Hydrat und Wasser Ammoniak und Kohlensäure bildet:

$$HO + C_2NO,\ 2\,HO = H_3N + 2\,CO_2$$
$$HS + C_2NS,\ 2\,HS = H_3N + 2\,CS_2.$$

Chlor, Brom und Iod wirken sehr kräftig auf die Lösung des SchwefelcyanWasserstoffs, jedoch etwas verschieden nach der Concentration; bei grösster Concentration scheidet sich anscheinend der nämliche Körper aus, wie durch Salpetersäure; bei gehöriger Verdünnung erscheint derselbe nicht, immer bildet sich ChlorWasserstoff, ausserdem aber auch Schwefelsäure und CyanWasserstoff, letztere um so mehr, je weniger sich Pseudoschwefelcyan erzeugt. Mit Zink entwickelt die Lösung des SchwefelcyanWasserstoffs schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff; die übrigen Producte sind hier unbekannt.

Mit Sauerstoffbasen, einigen Salzen derselben, wie kohlensauren, essigsauren, desgleichen mit den entsprechenden Chloriden und Sulphiden liefert der Schwefelcyan-Wasserstoff analoge Verbindungen, in denen der Wasserstoff durch ein andres Element ersetzt ist.

SchwefelcyanWasserstoff-Ammoniak (schwefelblausaures Ammoniak) $= HNHS + CyS = H_4C_2N_2S_2$, krystallisirt aus wässriger Auflösung in trockner Luft in wasserfreien glänzenden Tafeln, aus der Auflösung in wasserfreien Weingeist in grossen, wasserhellen Tafeln und Blättern; die Krystalle zerfliessen an der Luft, schmelzen in höhern Temperaturen (145—170°) und zersetzen sich dabei sehr bald. Ueber die Zersetzungsproducte hat man verschiedene Angaben. Darin stimmen alle Angaben überein, dass Kohlenstoffsulphid, SchwefelWasserstoff, Ammoniak und ein gelber Körper,

den Liebig *Mellon* nennt, sich bilden; die ersten drei Körper sind bekannter Maassen flüchtig, der letzte bildet, wenigstens in verschlossenen Gefässen, einen bei Weitem weniger flüchtigen Rückstand. Man könnte diese Zersetzung mit der alten Formel für das Mellon vorstellen durch die Gleichung: $2 H_4C_2N_2S_2 = CS_2 + 2 (H_3NHS) + C_3N_2$; mit der neuen Formel für das Mellon lässt sich diese Zersetzung nicht durch eine Gleichung vorstellen! Leider sind die Mengen dieser Zersetzungsproducte auch nicht im Entferntesten experimentell bestimmt worden. Aber es giebt noch mehr Erfahrungen, die durch die gegebene Vorstellung nicht getroffen werden. So giebt Liebig an, es bilde sich hierbei ein Körper, den er Melam nennt, und durch die Formel $H_9C_{12}N_3$ vorstellt; hiernach müsste man setzen 8 Aequiv. $H_4C_2N_2S_2 = H_9C_{12}N_{11} + 5 H_3N + 4 CS_2 + 8 HS$. Nach Völckel sollen aber nach den verschiedenen Temperaturen verschiedene Producte entstehen, wie Alphēnsulphid $H_{10}C_{10}N_{10}S_2$, Phalēnsulphid $H_{12}C_{12}N_{12}S_2$, Phelēnsulphid $H_{14}C_{14}N_{14}S_2$, Argēnsulphid $H_{16}C_{16}N_{16}S_2$; das letzte Product sei aber Polien $H_6C_6N_6$; ausser diesen von L. Gmelin u. A. in Zweifel gestellten Producten und allen oben aufgeführten Körpern, HS, CS_2, H_3N wird auch wieder erzeugtes SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak, sowie CyanWasserstoff-Ammoniak angegeben. Die beiden letzten Producte wären sehr wohl zu vermuthen, wenn die Angabe, dass bei der ersten Einwirkung der Hitze zunächst Ammoniak sich entwickle, ihre Richtigkeit hat; dann müsste nämlich zunächst SchwefelcyanWasserstoff zurückbleiben, welcher Körper theils sich verflüchtigen, theils nach seiner ihm eigenthümlichen Weise in CyanWasserstoff und Ueberschwefelblausäure zerfallen könnte; letztere würde dann mit der übrigen Masse sich weiter zersetzen. — Man wird wohl leicht einräumen, dass die bisherigen Erfahrungen über die Zersetzung des SchwefelcyanWasserstoff-Ammoniaks noch nicht so übereinstimmend, zweifellos und klar sind, dass man die Untersuchung darüber für abgeschlossen halten könnte. Soviel übersieht man, dass das doppelte Aequiv. von Völckels Polien gleich ist dem Melam Liebigs + 1 Aequiv. Ammoniak, und dass wenn der ganze Wasserstoff in beiden Körpern mit den zugehörigen Mengen von Stickstoff zu Ammoniak verbunden weggedacht oder weggebracht wird, ein Rest von der Mischung des Mellons, C_3N_2 oder C_6N_4, zurückbleibt.

Nach J. Morland (Quaterly J. of the Chem. Soc. Vol. XIII. 252 ff.) wirkt doppelt chromsaures Kali auf schmelzendes SchwefelcyanWasserstoff-Ammoniak heftig ein. Anfangs löst es sich zwar ruhig mit Purpurfarbe auf, später aber entwickeln sich Ammoniak und Wasserdämpfe: der schön carminrothe Rückstand enthält, ausser unzersetzten Portionen der originalen Körper, SchwefelcyanKalium, schwefelsaures Kali und eine Chromverbindung, welche die Elemente von Cr_2S_3, $3 C_2NS$, $2 H_3N$, $2 HO$ enthält.

Das durch seine Zersetzung so interessante SchwefelcyanWasserstoff-Ammoniak ist nicht ohne Schwierigkeit rein zu erhalten. Am directesten hat es Porret bereitet durch Vereinigung von SchwefelcyanWasserstoff mit Ammoniak. Liebig hat es darzustellen empfohlen durch Digestion von CyanWasserstoff mit überschüssigem SchwefelWasserstoff-Ammoniak, was man mit Schwefel gesättigt hat, und durch Zersetzung des Schwefelcyan-Kupfers durch SchwefelwasserstoffAmmoniak. Die Zersetzung des Schwefel-

cyanWasserstoffAmmoniaks in der Hitze hat Liebig zum (? grossen) Theil an einem Gemenge des SchwefelcyanKaliums mit Salmiak studirt; aus einem solchen Gemenge jedoch, auch wenn an Statt des Salmiaks schwefelsaures Ammoniak angewandt worden ist, hat Liebig auch bei wiederholter Umkrystallisation aus Weingeist die reine Ammoniakverbindung nicht erhalten können, immer war noch SchwefelcyanKalium vorhanden. Diese Angabe ist nicht vollkommen richtig: mengt man eine möglich concentrirteste wässrige Auflösung von gleichen Aequivalenten von SchwefelcyanKalium und schwefelsaurem Ammoniak mit Weingeist, so bleibt in der Flüssigkeit *fast* reines SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak, was bei zweiter Behandlung mit 80 procentigem Weingeist völlig kalifrei zum Vorschein kommt.

SchwefelcyanKalium, KaS + CyS, krystallisirt wasserfrei in langen, gestreiften Säulen und Nadeln mit 4 Flächen zugespitzt; diese Krystalle sind durchsichtig und schmelzen noch lange vor dem Glühen zu einer hellen, klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt; nach Nöllner wird das schmelzende Salz nach einiger Zeit blaugrün, zuletzt schön indigblau, beim Abkühlen aber wieder weiss, und löst sich in Wasser vollständig auf. Das Salz schmeckt dem Salpeter ähnlich und wirkt giftig; in Wasser ist es leicht und in grosser Menge auflöslich, und zieht die Feuchtigkeit aus der Luft an, so dass es zerfliesst; auch in Weingeist löst es sich ebenso auf, in heissem leichter als im kalten.

Die ältere Methode das SchwefelcyanKalium durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Schwefel darzustellen, hat darin einen Nachtheil, dass etwas Cyan nutzlos verloren geht; denn $K_2Fe\,Cy_3$ geben mit hinreichendem Schwefel (wenigstens 6 Aequ.) wohl 2 (KaS CyS) das dritte Aequiv. CyS bleibt aber frei und wird dann weiter zersetzt, oder tritt mit dem entstehenden SchwefelEisen in Verbindung, und erleidet auch hierin bald eine Zersetzung. Um dieses Schwefelcyan also noch zu erhalten, muss 1 Aequiv. SchwefelKalium zugeführt werden. Zu diesem Zwecke ist als das Beste befunden worden, in einem Tiegel (am besten von Eisen) das SchwefelKalium zuerst zu erzeugen, sei es durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali und Schwefel, oder durch Reduction von schwefelsaurem Kali mittels Kohle, und darauf das vollkommen getrocknete MonocyanEisenKalium entweder allein zuzusetzen, wofern dem SchwefelKalium vorher die nöthige Menge von Schwefel beigemengt worden war, oder das CyanEisenKalium mit dem Schwefel zusammengerieben in das schmelzende Kaliummonosulphid einzutragen. Die geschmolzene Masse wird darauf nach dem Erkalten am besten mit Weingeist ausgekocht, und das Salz durch Entfernung des Weingeistes gewonnen. Aber man kann die geschmolzene Masse auch mit möglich kleinsten Mengen von kochendem Wasser ausziehen, die Flüssigkeiten zum Krystallisiren bringen, und das rohe Salz aus Weingeist umkrystallisiren.

Auch hier sind die Zersetzungen ziemlich vielfach. Wärme allein, selbst Glühhitze verändert den Körper nicht. Alle Combustoren, die man angewandt hat, wirken mehr oder minder kräftig darauf ein. Beim Glühen an der Luft entsteht schwefelsaures Kali; bei Gegenwart von Wasser wird zunächst das Cyan zersetzt, unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak,

das Schwefelkalium erhält sich längere Zeit. Diese Einwirkung des Wassers ist auch bei gewöhnlicher Temperatur bemerkbar: die wässrige Auflösung hält sich in verschlossenen Gefässen nicht sehr lang, noch weniger beim Kochen, und es entsteht auch hier Ammoniak, also muss der Sauerstoff des zersetzten Wassers zur Oxydation von Kohlenstoff oder Schwefel thätig sein. Auch der Sauerstoff andrer Oxyde wirkt auf das SchwefelcyanKalium zersetzend. So besonders Salpetersäure, doch wird selbst hier das Wasser mit zersetzt; ausser Stickstoffbioxyd, Kohlensäure und Schwefelsäure entsteht nämlich Ammoniak; dabei kommt bei nicht zu grossem Uebermaasse von concentrirter Salpetersäure noch ein gelber Körper zum Vorschein, den man für Pseudoschwefelcyan ausgiebt; letzter erscheint nicht, wenn die Salpetersäure von 1,43 spec. Gew. mehr als 3 Mal so viel beträgt als das SchwefelcyanKalium, welches man in der dreifachen Menge von Wasser aufgelöst hat. In dem gelben Schwefel enthaltenden Producte zeigen Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel nach Völckel nicht ganz das nämliche Verhältniss, wie das durch Chlor dargestellte Pseudoschwefelcyan. — Uebermangans. Kali wirkt nach E. A. Hadow auf das SchwefelcyanKalium (wie auf andre dergleichen Verbindungen) nicht ein, ausser auf Zusatz von Säuren, wo der Schwefel oxydirt wird, nicht aber das Cyan. Ebenso wirkt Manganbioxyd mit Schwefelsäure; ebenso Bleibioxyd dieses selbst unter Beihülfe von Essigsäure. Bei Einwirkung von Salpetersäure tritt anfangs eine intensive Röthung ein, und leitet diese von einer leicht zersetzbaren Verbindung von Stickstoff-Trioxyd her. (Ann. d. Ch. u. Pha. CVIII. 380.)

Ueber die Einwirkung der Chlorine finden sich verschiedene Angaben. Nach Liebig soll trockne Chlorine aus schmelzendem SchwefelcyanKalium Cyanchlorid (festes), Chlorschwefel und „zu einer gewissen Zeit" einen dicken, rothen Dampf, der sich zu einem rothen oder gelbrothen blättrigen Körper von unbekannter Natur verdichtet, entwickeln, während Chlorkalium und unreines Mellon zurückbleibe. Völckel aber behauptet, dass bei völlig reinem wasserfreiem SchwefelcyanKalium und von Wasser und Chlorwasserstoff völlig freiem Chlorgas nur festes Cyanchlorid, Chlorschwefel und ChlorKalium entstehe. Auf das SchwefelcyanKalium in wässriger Auflösung wirkt das Chlor auf verschiedene Weise, je nachdem die Auflösung concentrirt oder verdünnt, die Temperatur niedrig oder hoch ist, die Menge der Chlorine in kleiner oder grosser Menge angewandt wird. Bei nicht zu starker Verdünnung der Auflösung entsteht durch Chlor ein gelber Niederschlag, der um so dunkler ist (ins Röthliche), je concentrirter die Auflösung; bei grosser Verdünnung bewirkt Chlor keine Ausscheidung. Bei weiterem Zutritt von Chlor wird die Flüssigkeit sauer, entweder von Schwefelsäure oder von Chlorwasserstoff, es entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen und in der Flüssigkeit findet sich Ammoniak. Da der anfangs ausgeschiedene gelbe Körper nach Liebig Cyanbisulphid sein soll, so wäre hiernach die Zersetzung des SchwefelcyanKaliums sehr einfach: es entständen KaCl und CyS_2 aus KaS CyS und Cl; später müsste unter Zersetzung von 10 Aequiv. Wasser aus C_2NS_2 sich bilden: H_3N, $2\,CO_2$, $2\,SO_3$ und 7 HCl; zuletzt könnte auch der Ammoniak verschwinden, wenn hinreichende Menge von Chlor zugeführt würde. Nach den Untersuchungen aller andern Chemiker, welche den ausgeschiedenen gelben Körper untersucht haben, ist aber Wasserstoff darin

enthalten, 1 Aequiv. nach Jamieson auf 2 Aequiv. Cyan, nach Laurent und Gerhard auf 3, nach Völckel auf 4, nach Parnell auf 6 Aequiv. Cyan; es ist wohl zuzugeben, dass es sehr schwer sei, den Gehalt des Wasserstoffs in dem gelben Körper durch Formeln vom ursprünglichen Körper abzuleiten.

Die Einwirkung von *Brom* und *Iod* auf SchwefelcyanKalium ist unbekannt. Ebenso die Einwirkung von Schwefel und Selen.

Kalium und *Natrium* wirken sehr energisch auf geschmolzenes SchwefelcyanKalium: es bildet sich, was sich bilden kann, eine neue Portion Schwefelalkalimetall und Cyanid.

Silber und *andre Metalle* ziehen aus dem schmelzenden SchwefelcyanKalium Schwefel an; die wässrige oder weingeistige Auflösung wirkt aber nicht auf Silber oder Quecksilber, auch nicht beim Kochen. Namentlich ist für die Blutlaugensalzfabrication wichtig, dass das SchwefelcyanKalium schon in Rothglühhitze sehr leicht durch metallisches Eisen zersetzt wird; während CyanKalium in wässriger Lösung wieder Schwefel aus den Sulphiden vom Eisen anziehen kann.

Trocknes *Chlorwasserstoff*gas entwickelt aus schmelzendem SchwefelcyanKalium rasch Cyanwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Salmiak, nebst einem rothen, festen Körper von unbekannter Zusammensetzung. Liebig giebt (Pogg. 3. 4. 576) über denselben folgende Notizen:

„Wenn man in einer tubulirten Retorte, welche mit einem Kühlapparate verbunden ist, SchwefelcyanKalium schmilzt und getrocknetes salzsaures Gas darüber leitet, so wird dieses Salz mit grosser Heftigkeit zerlegt. Wöhler hat schon gefunden, dass die Schwefelblausäure in freiem Zustande für sich nicht bestehen kann; sie zersetzt sich grösstentheils in eine feste Substanz, welche den Hals der Retorte mit einer dicken Masse überzieht; sie ist dunkelroth, scharlachroth, rothgelb und stellenweis hochgelb gefärbt. Es entwickelt sich bei dieser Zersetzung kein permanentes Gas. Leitet man das überschüssige salzsaure Gas, ohne es abzukühlen, in Wasser, so erwärmt sich letzteres wie gewöhnlich, aber man sieht bei einer gewissen Temperatur ein förmliches Aufwallen, wie in einer siedenden Flüssigkeit, entstehen. Wird das Gas hingegen stark abgekühlt und das Wasser kalt gehalten, so sieht man darin Schwefelkohlenstoff in grossen klaren Tropfen niederfallen. Das Aufwallen in dem erwärmtem Wasser wird allein durch die Verflüchtigung des Körpers veranlasst. Das vorgeschlagene Wasser wird von aufgenommener Salzsäure sehr sauer; es enthält Spuren eines krystallinischen gelben Körpers und liefert beim Abdampfen krystallisirten Salmiak. Während der ganzen Operation bemerkt man einen starken Geruch von Blausäure.“

„Die feste rothe Masse, die sich in dem Retortenhalse absetzt, verbreitet an feuchter Luft saure Dämpfe, welche Eisensalze röthen; sie ist in Weingeist vollkommen löslich, die Auflösung ist roth, reagirt nicht sauer und besitzt einen knoblauchartigen Geruch. Durch diese Eigenschaft, die, wie es scheint, von einer Zersetzung begleitet ist, unterscheidet sich diese Substanz wesentlich von dem gelben pulverförmigen Schwefelcyan, welcher vom Alkohol nicht aufgenommen wird.“

„Aber auch in Wasser ist dieses Product auflöslich, beim Kochen wird

davon eine beträchtliche Menge aufgenommen, indem das Wasser sehr sauer wird. Bei dem ersten Erhitzen entsteht in dem Wasser ein Aufbrausen wie von Entwicklung einer gasförmigen Substanz, welches so lange anhält, als die Auflösung dauert; was hier weggeht ist kein Gas, sondern Schwefelkohlenstoff, der selbst dann zum Vorschein kommt, wenn die feste Substanz zur Vertreibung des mechanisch anhangenden Schwefelkohlenstoff vorher erhitzt worden war."

„Beim Erkalten der rothgelb gefärbten Auflösung, welche auf Eisensalze die bekannte Färbung der Schwefelblausäure hervorbringt, schlägt sich ein rothgelber, pulveriger Körper nieder, der ausgewaschen nicht auf Pflanzenfarben reagirt; er löst sich in heissem Wasser leicht auf und kann unverändert daraus wieder erhalten werden. Diese Auflösung fällt salpetersaures Silber in gelben dicken Flocken, die, in der Flüssigkeit erhitzt, schwarz oder schwarzgrün werden, während sich ein Gas entwickelte."

„Darnach besitzt dieser Körper Aehnlichkeit mit dem von Wöhler entdeckten Schwefelwasserstoffcyan; allein letzteres ist in Wasser bei weitem weniger leicht löslich und seine Zersetzung mit Silbersalzen ist ungleich rascher, jedenfalls scheint die Zusammensetzung beider ähnlich zu sein." (Die Untersuchung ward nicht weiter fortgesetzt, weil keine Anzeige einer supponirten Wasserstoffverbindung von Melon vorlag.)

In einer gesättigten Auflösung von SchwefelcyanKalium, die man immer gut abkühlt, bringt Chlorwasserstoff nach Völckel einen Niederschlag von Ueberschwefelblausäure hervor; in der Flüssigkeit findet man CyanWasserstoff, Ameisensäure und Ammoniak; Kohlenstoff-Bioxyd und -Bisulphid sind bisweilen beobachtet worden, aber immer nur in kleiner Menge und sollen oft ganz fehlen. Diese Reaction wird so erklärt, dass neben Chlorkalium sich Schwefelblausäure bilde, welche, wie oben angegeben, in Ueberschwefelblausäure und Cyanwasserstoff zerfalle, letztere aber zum Theil in Ameisensäure und Ammoniak. Mit überschüssiger Salzsäure gekocht soll die Auflösung von SchwefelcyanKalium Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entwickeln und in der Flüssigkeit sich Salmiak vorfinden, natürlich neben Chlorkalium: $KaS\,C_2NS,\ 4\,HO,\ HCl = KaCl,\ H_3N,\ 2\,HS,\ 2\,CO_2$.

Mit andern Chloriden, die in chemischer Beziehung dem Chlorkalium mehr oder minder analog sind, könnte man Zersetzungen der Art erwarten, dass das verbrennliche Element des Chlorids an die Stelle des Kaliums im SchwefelcyanKalium träte. Mit dem Antimontrichlorid soll Tetrasulphid des Antimons (dessen Existenz nach Berzelius selbst, der dieselbe zuerst behauptete, zweifelhaft ist, Lehrb. II. 1844. S. 308), sowie MellonKalium entstehen und Schwefelkohlenstoff sich entwickeln: $4\,KaC_2NS_2,\ SbCl_3 = 3\,KaCl,\ KC_6N_4,\ SbS_4,\ 2\,CS_2$. Nach der neuern Vorstellung von MellonKalium müsste man setzen: $13\,KC_2NS_2,\ 3^1/_3SbCl_3 = 10\,KaCl,\ K_3C_{18}N_{13},\ 3^1/_3\,SbS_3,\ 8\,CS_2$; hier will SbS_4 durchaus nicht passen!

Die sehr naheliegende Untersuchung über die Einwirkung von Bromiden und Iodiden ist bisjetzt nicht vorgenommen worden. Von Sulphiden hat man versucht, das Antimonpentasulphid und die Bisulphide von Zinn und von Kohlenstoff: dieselben wirkten nicht zersetzend auf das Schwefelcyan-Kalium ein, das Kohlenstoffsulphid auch nicht in weingeistiger Auflösung und

bei längerem Kochen. Die Einwirkung des SchwefelcyanKaliums auf SchwefelcyanEisen s. S. 238.

Isolirt steht die Beobachtung Gmelin's über das Verhalten des SchwefelcyanKaliums mit kohlensaurem Kali: bei Ueberschuss des letztern erhält man eine leicht und dünn schmelzende Flüssigkeit, aus welcher sich anfangs Blasen entwickeln; die ruhigfliessende Masse erstarrt langsam. Der entstandene braungelbe Körper giebt mit Weingeist gekocht eine gelbe Flüssigkeit, welche nach Ammoniak und Xanthogensäure ($H_6C_4O_2 + 2\,CS_2$) riecht, beim Erkalten viele Krystalle von dithionigsaurem Kali und einige Nadeln von Schwefel liefert, aber auch noch SchwefelcyanKalium enthält:

SchwefelcyanNatrium, NaS + CyS, krystallisirt ebenfalls wasserfrei, in Rhomboëdern, in rhombischen Tafeln, aus Weingeist besser als aus Wasser, der Körper ist auch zerfliesslich, vielleicht zerfliesslicher als die Kaliumverbindung. Sein Verhalten in der Wärme und gegen einige Reagentien, die man angewandt hat, ist ganz gleich wie beim SchwefelcyanKalium.

SchwefelcyanBaryum, BaS + CyS, schiesst in langen glänzenden Nadeln an, welche 2 Aequiv. Wasser (12,45%) enthalten. Trotzdem, dass das Salz an der Luft zerfliesslich ist und sich leicht in Wasser und Weingeist auflöst, so verlieren die Krystalle doch schon über concentrirter Schwefelsäure Wasser und verwittern; beim Erhitzen bis etwa 170° verlieren sie 12% Wasser. Die kleine Menge des nicht ausgetriebenen oder nicht austreibbaren Wassers veranlasst eine geringe Zersetzung des Rückstandes bei weiterem Erhitzen: es wird nämlich etwas Stickgas und Schwefel entwickelt, der geschmolzene Rückstand sieht braun aus, krystallisirt beim Erkalten und hinterlässt beim Auflösen etwas Kohle. An der Luft erhitzt giebt das entwässerte Salz Verbrennungsproducte, schweflige Säure und SchwefelKohlenstoff, welcher letzter aber mit Schwefelflamme verbrennt, ferner Cyangas und Stickgas; man beobachtet in der Glühhitze eine Feuererscheinung; der endliche Rückstand ist ein Gemeng von Schwefelbaryum, kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt.

Ganz in gleicher Weise verhalten sich die Salze von *Strontium* und von *Calcium.* Beide geben, mit 3 Aequiv. Wasser verbunden, Krystalle, nach Porret Nadeln, nach Meitzendorff Warzen ($SrCyS_2$) oder undeutliche Krystalle. Ihre Zerfliesslichkeit an der Luft, ihre Leichtauflöslichkeit in Wasser und Weingeist ist die nämliche, wie beim SchwefelcyanBaryum; desgleichen ihr Verhalten über Vitriolöl und beim Glühen. Das SchwefelcyanStrontium soll schon bei und unter 110° anfangen, sich zu zersetzen, das SchwefelcyanCalcium bei dieser Temperatur das Wasser nicht vollständig abgeben und sich auch schon zersetzen.

Mit allen diesen Verbindungen der Alkalimetalle vereinigt, wie man durch Böckmann erfahren hat, das CyanQuecksilber zu krystallisirenden Körpern nach der allgemeinen Formel (RS + CyS) + 2 HgCy. Ob nicht analoge Cyanide eine ähnliche Verbindungsfähigkeit besitzen?

Nach Sättigung des SchwefelcyanWasserstoffs mit *Magnesia* sah Meitzendorff aus der über Vitriolöl verdampfenden Flüssigkeit undeutliche Krystalle entstehen, welche ohne Zersetzung das Wasser nicht abgeben, letzteres betrug 4 Aequiv. bei Annahme von MgS + CyS. Sie sind zerfliesslich, in Wasser und Weingeist leicht auflöslich. Beim Erhitzen in verschlos-

senen Gefässen schmilzt das Salz und es entweicht unter Aufblähen und Bräunung Schwefelwasserstoff und Stickstoffgas; der pulverige Rückstand giebt an Wasser SchwefelMagnesium (SchwefelwasserstoffMagnesia) ab und besteht dann nur aus Magnesia alba.

Die MagnesiumVerbindung giebt mit CyanQuecksilber eine Verbindung nach gleichen Verhältnissen zusammengesetzt und ebenso wasserfrei, wie die AlkaliVerbindungen, also mit der Formel MgS + CyS + 2 HgCy.

In gleicher Art und Weise wie die MagnesiumVerbindung stellte Meitzendorf von den Erden nur mit *Yttrium* und *Aluminium* nicht analysirte Verbindungen dar; die erste bleibt beim freiwilligen Verdunsten der Auflösung als farblose, sehr zerfliessliche Masse zurück; die andre lässt beim Verdampfen der Auflösung über Vitriolöl einen Körper zurück, der dem gemeinen Gummi ähnlich ist; beim Abdampfen der Auflösung im Wasserbade geht schon SchwefelcyanWasserstoff fort und man sieht demnach die hierbei sich ausscheidenden gelben Flocken für ein basisches Salz an.

Die *Monoxyde* von *Eisen*, *Mangan*, *Nickel* und *Kobalt*, entweder mit Wasser oder mit Kohlensäure verbunden, lösen sich leicht in SchwefelcyanWasserstoff auf. Die *Eisen*auflösung ist blassblaugrün, schmeckt süsslichherb und röthet sich an der Luft und durch andre Sauerstoff abgebende Körper. Dampft man nach Claus' Erfahrung die Flüssigkeit über Eisendraht ab, so erhält man bei gehöriger Concentration im Vacuum über Schwefelsäure ziemlich grosse, schiefrhombische, grüne Prismen, von intensiverer Färbung als Eisenvitriol. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, schmeckt bitter und tintenhaft und giebt beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff „Melloneisen". Die *Mangan*auflösung giebt beim Abdampfen über Vitriolöl undeutliche Krystalle, welche erst bei 160° ihr Hydratoidwasser (wie viel ist unbestimmt) abgeben. Die *Nickel*auflösung sieht grün aus, wird bei freiwilligem Abdampfen syrupartig, krystallisirt aber nicht, wohl aber über Vitriolöl und hinterlässt dann ein gelbliches Krystallpulver, was erst bei 150° Hydratoidwasser abgiebt, $^1/_2$ bis 1 Aequiv. Die *Kobalt*auflösung zeigt schöne rothe, bei gehöriger Concentration blaue Farbe und trocknet über Vitriolöl endlich zu gelbbrauner Krystallmasse ein, von welcher nicht angegeben ist, ob sie das Hydratoidwasser (auch $^1/_2$ bis 1 Aequiv.) ohne Zersetzung abgeben kann. Claus erhielt schöne dunkelviolette Prismen: die nämliche Beobachtung hat schon früher Grotthus gemacht. Alle die erhaltenen Abdampfungsrückstände lösen sich leicht in Wasser und Weingeist auf. Dass in der Hitze alle vier SchwefelcyanMetalle sich zersetzen, ist ausser Zweifel: was Clauss über das SchwefelcyanEisen angiebt, ist oben erwähnt; das über die Verbindungen von Mangan und Nickel Bekannte ist etwa das Folgende: beide geben Stickgas, Cyangas und Schwefelkohlenstoff, letztere auch Schwefel aus; die Rückstände sind schwärzlich oder braun, entwickeln mit ChlorWasserstoff viel SchwefelWasserstoff und hinterlassen hauptsächlich Kohle, welche jedoch beim Verbrennen immer noch Mangan oder Nickel zurücklässt. Als eine feststehende Thatsache betrachtet Liebig die Bildung von Mellon aus MonosulphocyanEisen bei Einwirkung von SchwefelcyanKalium, wie beide Schwefelsalze bei dem Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz und Schwefel erzeugt werden. Der Vorgang wird durch das Schema vorgestellt: 10 (FeS C_2NS +

3 (KaS C_2NS) = 3 Ka 10 Fe 26 C 13 N 26 S = $K_3C_{18}N_{13}$, 8 CS_2, 10 FeS.

SchwefelcyanNickel und *-Kobalt* geben mit *Ammoniak* Verbindungen, letzteres vielleicht zwei, aber beide sind nicht analysirt; nur die Nickelverbindung, welche aus der blauen Flüssigkeit, die durch Vermischung von SchwefelcyanNickel mit überschüssigem Aetzammoniak entsteht, beim Abdampfen im Wasserbade und nachherigem Erkalten in langsam verwitternden blauen Krystallen anschiesst, ist hinsichtlich ihrer Zusammensetzung bekannt; sie ist = 2 H_3N + $NiCyS_2$. Die Nickelverbindung wird durch Wasser unter Ausscheidung von Nickeloxyd und Ammoniak zersetzt; die KobaltVerbindungen aber, eine bildet ein braunrothes Pulver, die andre kleine in Weingeist lösliche Krystalle, scheinen sich ohne Verändrung in Wasser aufzulösen.

*Eisensesquioxyd*hydrat löst sich in SchwefelcyanWasserstoff mit dunkelblutrother Farbe auf und augenscheinlich entsteht der nämliche Körper bei Vermischung von SchwefelcyanKalium und andrer ähnlicher Verbindungen zu möglich neutralisirten Eisensesquioxydsalzen oder zu Eisensesquichlorid. Wegen der intensiven Färbung der in Rede stehenden Auflösung hat man SchwefelcyanKalium als ein Reagens auf Eisen ganz im Allgemeinen empfohlen: in welchen engen Grenzen diess nur richtig sei, braucht für den aufmerksamen Beobachter wohl nicht weitläufig auseinandergesetzt zu werden. Die bei einiger Concentration dunkelrothe Auflösung wird bei Verdünnung rothgelb, zersetzt sich bei längerem Kochen unter Bildung von Schwefelsäure, um so leichter, je dünner die Auflösung, entfärbt sich dabei und giebt nun mit Alkalien, statt wie im unzersetzten Zustande, Eisensesquioxydhydrat zu liefern, schwarzes „Oxydoxydul". Salpetersäure zerstört gleichfalls die rothe Farbe, offenbar durch Zerstörung des Schwefelcyans. Aber auch Phosphorsäure, Arsensäure, Iodsäure, Oxalsäure entfärben schon in sehr kleiner Menge die Flüssigkeit. ChlorWasserstoff bewirkt auch in grossem Ueberschusse keine Verändrung der Farbe; SchwefelWasserstoff führt sie aber rasch herbei, ebenso Zinnmonochlorid, schweflige Säure und alle jene Stoffe, welche das Sesquioxyd des Eisens zu Monoxyd zurückzuführen vermögen. Weingeist entfärbt gleichfalls beim Kochen die Auflösung des SesquiSchwefelcyanEisens unter Präcipitation eines braunen Körpers und Entwicklung von CyanWasserstoff; aus der Flüssigkeit schlägt überschüssige Säure ein Cyanblau nieder. — Die blutrothe Auflösung verträgt kaum das Abdampfen, selbst unter 100°; der Rückstand hinterlässt beim Wiederauflösen schwefelfreies Eisensesquioxydhydrat und verhält sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen wie die oben beschriebene Manganverbindung. Nach Claus erhält man aber das Salz in der Weise, dass man 2 Aequiv. neutrales schwefelsaures Eisensesquioxyd (Fe_2O_3 + 3 SO_3) mit 1 Aequiv. SchwefelcyanKalium zusammenreibt, das Gemeng mit starkem Weingeist einige Zeit digerirt und das Filtrat über Schwefelsäure verdunsten lässt. Es schiessen kleine würfliche schwarzrothe, schwach messinggrün glänzende Krystalle an, welche sich an der Luft ganz gut halten, mit der Zeit aber doch Schwefelcyan Wasserstoff abgeben. In der Hitze verhält sich das Salz wie das Monoxydsalz und löst sich ebenfalls leicht in Wasser, Weingeist und Aether auf. Merkwürdiger Weise wird die concentrirte

wässrige Auflösung durch viel Wasser zersetzt und sehr schnell entfärbt; der in der Flüssigkeit vertheilte hellgelbe Körper wird für eine Verbindung von Eisenoxyd mit einem Zersetzungsproducte des Schwefelcyans ausgegeben, die abfiltrirte Flüssigkeit enthält neben dem Monoxydsalze etwas SchwefelcyanWasserstoff, Cyanwasserstoff und Schwefelsäure. Weingeist soll diese zersetzende Wirkung nicht haben.

*Chromsesquioxyd*hydrat löst sich sehr leicht in SchwefelcyanWasserstoff auf. Eine Verbindung von $Cr_2S_3 + 3CyS$ mit Ammoniak erhielt Morland, als er in schmelzendes SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak doppelt chromsaures Kali eintrug (siehe S. 232). Sie krystallisirt, von den andern Producten abgeschieden, im regulären Systeme und besteht aus Cr 18,71 H 3,39 C 13,27, N 24,96, S 34,37, also O 5,30. Aus den Elementen Cr_2S_3, $3 C_2NS$, $2 H_3N$, 2 HO berechnen sich Cr 19,17 H 2,86 C 12,88 N 25,04 S 34,33 O 5,72. Die Verbindung ist neutral, entwickelt in verschlossenen Gefässen erhitzt SchwefelWasserstoff und eine wie Knoblauch riechende CyanVerbindung; der Rückstand ist Chromsulphid. Weder Säuren noch Alkalien wirken in der Kälte auf den Körper, in der Hitze aber entziehen erstere Ammoniak, letztere präcipitiren Chromsesquioxyd.

*Uranmonoxyd*hydrat löst sich mit hellgrüner Farbe in SchwefelcyanWasserstoff auf: die Flüssigkeit hinterlässt beim Abdampfen über Vitriolöl eine dunkelgrüne Krystallmasse, die aus der Luft schon Sauerstoff angezogen hat und daher Uransesquioxyd enthält. Die gleiche Auflösung von *Uransesquioxyd*hydrat sieht aus wie eine andre Lösung des letztern.

SchwefelcyanBlei schiesst aus einem Gemenge von SchwefelcyanKalium und neutralem essigsaurem Blei in concentrirten Auflösungen in glänzenden, gelben, wasserfreien monoklinoëdrischen Krystallen an, von 3,82 spec. Gew.; dieselben geben beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen unter heftigem Aufblähen SchwefelKohlenstoff und Schwefel aus und hinterlässt Schwefelblei, was offenbar mit Kohle und vielleicht mit Mellon vermengt ist. Wie freier Sauerstoff auf das SchwefelcyanBlei wirkt, ist nicht angegeben; Salpetersäure greift bei gelinder Wärme heftig ein und giebt schwefelsaures Bleioxyd; Schwefel kommt nicht in freiem Zustande zum Vorschein. Chlor liefert bei Ausschluss von Wasser ChlorBlei, ChlorSchwefel und festes Chlorcyan (Cy_3Cl_3). Ueber das Verhalten des kalten Wassers weiss man, dass kaltes Wasser nichts davon auflöst, heisses aber auf solche Weise zersetzt, dass eine durch SchwefelcyanWasserstoff saure Flüssigkeit und ein gelbes unlösliches Pulver entsteht; letzteres ist die sogleich weiter zu betrachtende Verbindung des SchwefelcyanBleis mit Bleioxyd. Wie sich Salzsäure gegen SchwefelcyanBlei verhält, ist unbekannt und über das Verhalten von SchwefelWasserstoff giebt es entgegengesetzte Angaben: nach Völckel soll es dadurch nur einem sehr geringen Antheile nach sich zersetzen, nach Jamieson aber bei längerem Stehen fast vollständig; letztere Beobachtung muss der Verf. bestätigen.

Das SchwefelcyanBlei verbindet sich mit 1 Aequiv. Bleioxyd; die, wie man glaubt, 1 Aequiv. Wasser haltende Verbindung entsteht, beim Kochen von SchwefelcyanBlei mit Wasser und bei Fällung von SchwefelcyanKalium mit s. g. Bleiessig als ein weisser käsiger Niederschlag, der zu einem gelblichen Pulver austrocknet. Beim Glühn in verschlossenen Gefässen erscheint

ein Gasgemeng, was Kohlensäure enthält, Schwefel sublimirt nicht. Salpetersäure wirkt ebenso heftig auf diese Verbindung, wie auf reines SchwefelcyanBlei und in gleicher Weise verhält sich auch Chlor.

SchwefelcyanSilber fällt bei Zusatz von SchwefelcyanWasserstoff oder -Kalium zu Silberauflösung als weisser käsiger Niederschlag, der sich am Lichte weniger schwärzt als Chlorsilber und auch bei 200° getrocknet bei stärkerem Erhitzen neben andern Zersetzungsproducten auch SchwefelcyanWasserstoff entwickeln soll; doch giebt Parnell nur 0,05% Wasserstoff an. Trocknes, reines Chlorgas wirkt wie auf SchwefelcyanBlei: unter Zutritt von Wasser bildet sich Chlorsilber, Kohlensäure und Ammoniak; Schwefel wird sich nur bei unzureichendem Chlor ausscheiden. Durch Chlor- und SchwefelWasserstoff leicht und vollständig zersetzbar. Wie Salpetersäure in der Hitze darauf einwirkt, ist nicht angegeben; auflöslich ist es darin nicht, wohl aber in Aetzammoniak.

Das SchwefelcyanSilber löst sich in SchwefelcyanKalium auf und aus einer in der Wärme gesättigten Auflösung erzeugen sich beim Verdampfen über Schwefelsäure farblose, glänzende RhombenOctaëder, die bei 140° in Fluss kommen, in höheren Temperaturen sich zersetzen; in Wasser zerfallen sie in die beiden einfachen Salze, die zu gleichen Aequivalenten vereinigt waren. Chlorsilber löst sich in SchwefelcyanKalium leicht auf, aber eine bestimmte Verbindung war auf diesem Wege nicht zu erhalten. Nach Gössmann löst sich frischgefälltes Silberoxyd in SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak auf und es entstand ein Doppelsalz vom angewandten Ammoniaksalze und SchwefelcyanSilber. In dieser Auflösung ward auf Zusatz von Ammoniak erst ein Opalisiren, sehr bald aber Bildung von einzelnen perlglänzenden Blättchen herbeigeführt, die sich so stark vermehrten, dass nach kurzer Zeit die Flüssigkeit vollständig von diesen Krystallen erfüllt war; sie bestanden aus reinem SchwefelcyanSilber. Salzsäure wirkte ebenso, doch zerfielen die anfänglichen Blättchen bald zu einem körnigen Pulver.

SemischwefelcyanQuecksilber entsteht als weisser Niederschlag bei Vermischung hinreichend verdünnter Auflösungen von SchwefelcyanKalium und salpetersaurem Quecksilbersemioxyd (bei sehr concentrirten Auflösungen bildet sich nach Claus eine Verbindung von SchwefelcyanKalium mit Monoschwefelcyan-Quecksilber). Der getrocknete Körper bläht sich beim Erhitzen plötzlich auf, entwickelt Stickstoffgas, SchwefelKohlenstoff und Quecksilberdampf; der voluminöse, schaumige Rückstand besteht aus graphitähnlichen Blättchen, welche SchwefelQuecksilber, Kohlenstoff und Stickstoff enthält; man nimmt Mellon an. Dieser Rückstand wird nicht von den Säuren und von kohlensaurem Kali angegriffen und nur Salpetersalzsäure wirkt darauf: es wird Stickstoffoxydgas entwickelt, die Masse weiss gefärbt und endlich aufgelöst. Chlor- und SchwefelWasserstoff zersetzt das SchwefelcyanQuecksilber leicht und vollständig; über die Producte muss später berichtet werden beim Trisulphid des Cyans. Salpetersäure wirkt wenig darauf ein, rasch aber, schon in der Kälte, Salpetersalzsäure.

MonoschwefelcyanQuecksilber ist in Wasser auflöslich und wird daher am bequemsten durch Sättigung von SchwefelcyanWasserstoff mit Quecksilbermonoxyd dargestellt; bei freiwilligem Verdampfen der Flüssigkeit entstehen strahligvereinigte, farblose und scharfmetallisch schmeckende Nadeln. Dieselben enthalten Wasser und zersetzen sich in der Hitze unter

heftiger Entwicklung von Stickstoffgas, Schwefelkohlenstoff und kohlensaurem Ammoniak; aus dem zunächst bleibenden Rückstande erhebt sich bei stärkerer Hitze SchwefelQuecksilber und es bleibt ein gelblicher oder bräunlicher Körper (Mellon?).

Dieses SchwefelcyanQuecksilber ist verbindungsfähig: man kennt wenigstens zwei, die eine mit Quecksilberoxyd, die andre schon erwähnte mit SchwefelcyanKalium. Die erste ist gewiss am leichtesten nach Berzelius zu erhalten, wenn man SchwefelcyanWasserstoff mit etwas überschüssigem Quecksilberoxyd anhaltend digerirt: der entstehende citrongelbe, pulverige Körper löst sich in concentrirter Salzsäure auf und wird durch Wasser daraus wieder gefällt; Säuren und Alkalien wirken wenig ein; Aetzkali erzeugt etwas SchwefelcyanKalium; das rückständige Pulver wird missfarbig, Ammoniak wird nicht entwickelt. Von diesem Körper ist leider keine Analyse bekannt; dahingegen hat Claus eine Substanz analysirt, die zwar auf anderem Wege dargestellt, aber ohne Zweifel die nämliche Verbindung ist. Als nämlich Claus zu einer Auflösung der schon erwähnten Verbindung von SchwefelcyanQuecksilber mit SchwefelcyanKalium Aetzammoniak hinzufügte, fiel ein citrongelbes Pulver nieder, $= 2HgO + (HgS + CyS)$. Es verpufft bis 180°, erhitzt schwach und wird dabei zum Theil aus der Röhre herausgeschleudert, unter Ausstossung eines grauen Rauches und einer blauen Flamme und unter Entwicklung von schwefliger Säure; was zurückgeblieben ist, liefert bei weiterem Erhitzen Quecksilber und SchwefelQuecksilber und hinterlässt endlich Mellon. Mit Kalkhydrat erhitzt giebt diese Oxydverbindung kohlensaures Ammoniak aus, ohne Verpuffung. Aetzkali macht das citrongelbe Pulver ohne Ammoniakentwicklung missfarbig, in der Flüssigkeit findet sich etwas Schwefelcyan; Säuren wirken wenig ein.

Die zweite oben erwähnte Verbindung des SchwefelcyanQuecksilber, die mit SchwefelcyanKalium, ist nach der Formel $KaS\,CyS + 2HgS\,CyS$ zusammengesetzt. Sie bildet sich, wenn man eine concentrirte Auflösung von SchwefelcyanKalium zu salpetersaurem Quecksilbersemioxyd oder zu Quecksilbersemichlorid setzt: es scheidet sich die Hälfte von Quecksilber aus und aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Abdampfen neben salpetersaurem Kali oder ChlorKalium die Verbindung in gelben Tafeln aus, welche aus kochendem Weingeist umzukrystallisiren sind: man erhält nun schneeweisse, perlglänzende, strahlig vereinigte Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem sich auflösen, leicht in Weingeist, auch in Aether, sehr leicht in Solutionen von Salmiak und von ChlorKalium. Beim Erhitzen färbt sich das trockne Doppelsalz bei 180° gelb und verliert etwa 1% Wasser, was man als zufällig betrachten kann; in höheren Temperaturen wird das Salz schwarz, entwickelt Cyan, Schwefel, SchwefelKohlenstoff, SchwefelQuecksilber und hinterlässt SchwefelcyanKalium, in welchem man MellonKalium vermuthet.

HalbschwefelcyanKupfer ist ein weisses nicht krystallinisches Pulver, was bei Digestion von Kupfersemioxyd mit SchwefelcyanWasserstoff oder -Kalium, welchem letzteren man von Zeit zu Zeit kleine Portionen Salzsäure zufügt, gewonnen wird, gewöhnlich durch Fällung einer Kupferoxydauflösung mit SchwefelcyanKalium unter Zusatz der nöthigen Menge von Eisenmonoxydlösung oder Monochlorid oder von schwefliger Säure oder andern reducirenden Mitteln. Der Körper hält zwar ziemlich stark Wasser

zurück, so dass selbst bei 115° noch Etwas davon nicht ausgetrieben wird; aber eine chemische Verbindung nimmt man nicht an. Ueber 130° in verschlossenen Gefässen erhitzt verliert der Körper zuerst etwas Gas, wohl Cyan und etwas Schwefel; dann erscheint viel Schwefelkohlenstoff nebst etwas Stickgas und Cyangas; das rückständige schwarze Pulver ist mit Krystallflittern gemengt; Salzsäure entwickelt etwas SchwefelWasserstoff, löst aber nur wenig auf; Salpetersäure greift etwas stärker an und noch stärker Salpetersalzsäure, unter Bildung von Schwefelsäure und Kupferoxyd; der Rückstand wird für Mellon gehalten. An der Luft erhitzt verbrennt das SchwefelcyanKupfer mit blauer Flamme. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure schwärzen den Körper und scheiden zunächst Schwefelkupfer aus, später wird letzteres durch die Säuren weiter verändert. Mit chlorsaurem Kali gemengt verpufft das SchwefelcyanKupfer beim Stoss, bei Erhitzung und bei Zusatz von Vitriolöl. Salzsäure wirkt in der Kälte wenig ein, in der Hitze wird Kupfersemichlorid gebildet, auf Zusatz von chlorsaurem Kali wird der Körper rasch zersetzt. Ueber die Einwirkung des SchwefelWasserstoffs gilt das Nämliche wie beim SchwefelcyanBlei.

EinfachschwefelcyanKupfer ist ein sammtschwarzes Pulver, nach dem Trocknen geruchlos und wird entweder durch Behandlung von Kupfermonoxydhydrat oder Carbonat mit überschüssigem SchwefelcyanWasserstoff dargestellt oder durch Fällung einer concentrirten Auflösung von Kupfervitriol mit nicht überschüssigem SchwefelcyanKalium; ist die Kupferauflösung verdünnt oder das SchwefelcyanKalium überschüssig, so fällt der Niederschlag grau aus, weil sich hier SemischwefelcyanKupfer mit bildet; in der Flüssigkeit findet sich SchwefelcyanWasserstoff vor; bei grosser Dünnheit der Kupferauflösung erhält man gar keinen Niederschlag, die Flüssigkeit färbt sich nur gelbgrün und liefert mit reducirenden Mitteln, wie schwefliger Säure, Zinnsolution, Eisenmonoxydsalzen einen weissen Niederschlag von SemischwefelcyanKupfer. Dass das EinfachschwefelcyanKupfer Auswaschen nicht werde vertragen können, geht aus den gemachten Angaben klar hervor; es muss daher bloss ausgepresst und über Vitriolöl getrocknet werden. Nach Hall soll man zur Darstellung des EinfachschwefelcyanKupfers so verfahren, dass man zu einer mässig concentrirten, durch Kochen luftfrei gemachten Lösung von SchwefelcyanKalium in der Kälte erst Schwefelsäure in geringem Ueberschusse und gleich darauf eine gesättigte kalte Auflösung von Kupfervitriol zufügt. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der leicht mit luftfreiem und kaltem Wasser ausgewaschen werden kann. Auch das getrocknete Präparat verändert sich mit Wasser, besonders im Kochen, und da sich hier immer SchwefelcyanWasserstoff bildet, so bemerkt man auch sogleich Geruch; diess findet auch Statt, wenn das trockne Präparat an feuchter Luft liegt. Ausser dem SchwefelcyanWasserstoff hat man auch CyanWasserstoff und Schwefelsäure beobachtet und den Vorgang der Zersetzung durch die Formel vorgestellt: $12\,CuCyS_2, 6\,HO = 2\,SO_3, HCy, 5\,HCyS_2, 6\,Cu_2CyS_2$. Weingeist wirkt wie Wasser, nur langsamer. In erhöhter Temperatur zersetzt sich das trockne Präparat leicht, schon unter 100°; die Zersetzungsproducte werden verschieden angegeben: nach Meitzendorff sind es im Ganzen die nämlichen, wie vom SemischwefelcyanKupfer, nach Claus wird aber SchwefelcyanWasserstoff, Schwefel-

Kohlenstoff, viel Schwefel verflüchtigt; vom Rückstande wird das Nämliche gesagt, wie beim SemischwefelcyanKupfer. Salpetersäure und Vitriolöl färben den Körper erst weiss und lösen dann auf. Siedende Salzsäure (kalte ist wirkungslos) färbt den Körper anfangs auch weiss und löst dann auf. Aetzkali scheidet aus der Verbindung ein Gemeng von Semi- und Mon-Oxyd aus. SchwefelcyanKalium in concentrirter Auflösung bewirkt Auflösung der Verbindung unter Entwicklung von SchwefelcyanWasserstoff, welcher mit Aufbrausen entweicht; die entstehende Flüssigkeit hat braune Farbe und giebt mit Wasser einen Niederschlag von SemischwefelcyanKupfer. Löst man nach Hall das EinfachSchwefelcyanKupfer in einer spirituösen Auflösung von SchwefelcyanKalium in der Wärme auf, so scheidet sich beim gelinden Abdampfen ein opermentgelber Körper aus, der erst mit Weingeist, später mit Wasser zu waschen ist. Derselbe ist pulverförmig, formlos, durch Wasser nicht veränderlich, ebensowenig durch Salzsäure, selbst nicht auf Zusatz von chlorsaurem Kali. Concentrirte Salpetersäure bildet rasch Schwefelsäure. Aetzkali zersetzt den Körper und bildet SchwefelcyanKalium. In SchwefelcyanKaliumLösung ist der Körper unlöslich. Er besteht aus ($Cu_2S + CyS$) + ($CuS + CyS$).

Beide KupferVerbindungen ($Cu_2S\,CyS$ und $CuS\,CyS$) lösen sich frisch gefällt in *Aetzammoniak* auf, die erste farblos, die zweite mit blauer Farbe und Hinterlassung eines gelben Pulvers, was für ein basisches Salz angesehen wird. Aus der warmen, gesättigten Lösung des SemischwefelcyanKupfers scheiden sich beim Erkalten graue Krystallblättchen; aus der Auflösung des MonoschwefelcyanKupfers erhält man über Vitriolöl oder auf Zusatz von absolutem Weingeist kleine, blaue Nadeln, welche wasserfrei sind und aus gleichen Aequiv. von Ammoniak und der Kupferverbindung bestehen; dieselben schmelzen bei mässiger Wärme in verschlossenen Gefässen unter Blasenwerfen und stossen SchwefelcyanWasserstoff-Ammoniak, Stickgas, Cyan und freien Schwefel aus; der Rückstand soll derselbe sein wie beim Erhitzen der ammoniakfreien Verbindung.

SchwefelcyanZink, durch Sättigung von SchwefelcyanWasserstoff durch frisch gefälltes kohlensaures Zinkoxyd (geglühtes Zinkoxyd wird nur wenig angegriffen!) dargestellt, schiesst aus weingeistiger Auflösung in wasserfreien Krystallen an, die sich weniger in Wasser und Weingeist lösen als die ManganVerbindung. Dieselben schmelzen in verschlossenen Gefässen erhitzt, werden dabei braun und entwickeln unter heftigem Aufbrausen die nämlichen flüchtigen Producte wie Nickel (N, Cy, CS_2 und S). Der schmutzig weisse poröse Rückstand löst sich in Salzsäure unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung auf und hinterlässt ein gelbes Pulver, was für Mellon gehalten wird; dasselbe giebt in verschlossenen Gefässen erhitzt ein weisses, Ammoniak enthaltendes Sublimat und verglimmt an der Luft erhitzt vollständig.

Aus der heissen ammoniakalischen Auflösung dieser Zinkverbindung schiessen beim Erkalten glänzendweisse Krystalle an, rhombische Prismen, durch Abstumpfung der Seitenkanten sechsseitig; sie enthalten 15,68% Ammoniak, sind also = $H_3N + ZcS\,CyS$. Die Verbindung wird durch Wasser zersetzt unter Ausscheidung von Zinkoxyd.

Das in gleicher Weise wie die ZinkVerbindung dargestellte *SchwefelcyanKadmium* bildet wasserfreie farblose Kryställchen, welche in Wasser

schwerlöslich sind. Es erzeugt mit Ammoniak eine in glänzend weissen Krystallen anschiessende Verbindung, ebenfalls $= H_3N + CdS\,CyS$.

Wird das durch Aetzammoniak präcipitirte *Wismuthoxyd* (was für ein Hydrat genommen wird, wohl aber noch Säure enthält) mit SchwefelcyanWasserstoff übergossen, so erhält man eine orangefarbene Flüssigkeit und einen gelben Rückstand. Erstere liefert beim Abdampfen ein dunkelorangefarbenes Pulver, was mit Salpetersäure eine farblose Auflösung erzeugt und nach der Formel $BiS_3 + 3\,CyS$ zusammengesetzt ist. Der erwähnte gelbe Rückstand enthält 4 Aequiv. Wismuthoxyd auf das Schwefelsalz; der 3,55% betragende Verlust wird für Wasser angesehen und darnach 4 Aequiv. angenommen.

Zinnmonoxyd löst sich in SchwefelcyanWasserstoff auf.

Die beiden *Platin*salze von Schwefelcyan sind im isolirten Zustande bis jetzt nicht bekannt, sondern nur in Doppelsalzen, mit deren Untersuchung sich G. B. Buckton beschäftigt hat. Wird Platinbichlorid in der Kälte zu einer Auflösung von SchwefelcyanKalium hinzugefügt, so scheidet sich dessen Verbindung mit ChlorKalium aus, unter Bildung von SchwefelcyanWasserstoff; bei 70 bis 80° erfolgt keine Ausscheidung, aber unter Temperatur-Erhöhung eine tiefweinrothe Färbung; beim Abkühlen erscheinen dann glänzende rothe oder goldgelbe Blättchen. Am zweckmässigsten ist es, wenn man zu einer concentrirten Auflösung von 5 Theilen Schwefelcyan-Kalium 4 Theile BichlorplatinKalium in Portionen unter gelinder Erhitzung einträgt; aus der heissfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Abkühlen sechsseitige Tafeln aus, die man, um ChlorKalium zu entfernen, in Weingeist auflöst: aus der siedenden Flüssigkeit krystallisiren beim Abkühlen carminrothe hexagonale Prismen. Die Krystalle, nach Keferstein Abschnitte eines regulären Octaëders, einer Fläche desselben parallel, schmecken ekelerregend und lösen sich mit tiefcarminrother Farbe auf, bei 60° in 12 Th. Wasser, leichter in siedendem, noch leichter in Weingeist; die Auflösungen vertragen starke Verdünnung, ehe ihre Farbe verschwindet. — Wie sich das *BisulphocyanPlatinKalium* beim Erhitzen für sich verhält, ist nicht angegeben; bei Zutritt der Luft verbrennt Schwefel, es entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch; im Rothglühen bleibt SchwefelcyanKalium mit metallischem Platin zurück. Der Körper ist nach der Formel $(KaS + CyS) + (PtS_2 + 2\,CyS)$ zusammengesetzt und enthält bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknet kein Wasser. Mit Aetzkali liefert die Auflösung bei Concentration eine rothe Gallerte, ohne Ammoniak zu entwickeln, was aber beim Erhitzen des trocknen Körpers mit NatronKalk zu beobachten ist. Mit SchwefelWasserstoff entsteht Platinbisulphid, Schwefelcyan-Wasserstoff und -Kalium. Auch durch ChlorWasserstoff und Schwefelsäure wird das Salz zersetzt. Concentrirte Salpetersäure lässt in der Wärme einen braunen oder rothen unlöslichen Körper entstehen und der nämliche scheidet sich bei Einwirkung von Chlor auf das Doppelsalz aus, hier aber erscheint nebenbei Schwefelsäure und Chlorwasserstoff. Dabei tritt der Geruch nach CyanWasserstoff auf. Der unlösliche Körper zeigt glänzend rothe bis schmutzig braune Farbe und ist rein für $PtS + CyS$ ausgegeben worden, was er jedoch den angeführten Analysen nach nur zum Theil sein kann; denn Buckton giebt als Bestandtheile des Körpers an:

Pt	62,27	62,02	in Mittel 62,14	1	98,6	62,96
C	8,53	8,72	8,67	2	12,0	7,67
N	9,92		9,92	1	14,0	8,94
S	18,77		18,77	2	32,0	20,43
H	0,2 bis 0,4		0,30		156,6	100,00
			99,80			

Diese Berechnung **Buckton's** weicht von seinem Versuche allzuweit ab, als dass man sie gelten lassen dürfte. Der Wasserstoff ist jedenfalls wesentlich.

Das BisulphocyanPlatinKalium wird durch viele Sauerstoffsalze oder diesen entsprechende Chloride so zersetzt, dass aus der Verbindung das SchwefelKalium austritt und durch das neu entstehende Sulphid ersetzt wird. Die beobachteten neuen Doppelsalze sind:

$$(H_3NHS + CyS) + (PtS_2 + 2\,CyS)$$
$$(NaS + CyS) + (PtS_2 + 2\,CyS)$$
$$(BaS + CyS) + (PtS_2 + 2\,CyS)$$
$$(PbS + CyS) + (PtS_2 + 2\,CyS)$$
$$(AgS + CyS) + (PtS_2 + 2\,CyS)$$
$$(Hg_2S + CyS) + (PtS_2 + 2\,CyS)$$
$$(CuS + CyS) + (PtS_2 + 2\,CyS)$$
$$(FeS + CyS) + (PtS_2 + 2\,CyS)$$
$$?\,(Fe_2S_3 + 3CyS) + 3(PtS_2 + 2\,CyS)$$

auch ist $(HS + CyS) + (PtS_2 + 2\,CyS)$ anzunehmen, wie bei der Bleiverbindung erwähnt werden wird.

Das *BisulphocyanPlatinAmmoniak* bildet sich bei Vermischung von 1 Th. schwefelsauren Ammoniaks mit $3^1/_2$ Th. des Kaliumdoppelsalzes in mässig concentrirten Auflösungen; man lässt einige Minuten lang kochen; beim Abkühlen krystallisiren schöne carmoisinrothe hexagonalei Tafeln, denen der Kaliumverbindung ähnlich (oder wohl gleich?); zu ihrer völligen Reindarstellung sind sie in Weingeist aufzulösen und daraus wieder zu krystallisiren; da sie 1,56% H, 34,17% Pt, 12,14% C enthalten, so sind sie wasserfrei. Der Körper erhält sich an der Luft, zersetzt sich aber in wässriger Auflösung beim Kochen.

Das *BisulphocyanPlatinNatrium* ist am besten durch Zersetzung der Bleiverbindung durch schwefelsaures Natron zu erhalten; es krystallisirt in grossen granatrothen Blättern, die sich in Wasser und Weingeist auflösen.

Das *BisulphocyanPlatinBaryum* bildet bei Vermischung von 9 Th. der Kaliumverbindung mit 4 Th. Chlorbaryum in concentrirten Auflösungen; die Flüssigkeit wird bei mässiger Wärme abgedampft und der Rückstand mit heissem Weingeist ausgezogen; aus dieser Auflösung schiessen tiefrothe abgeplattete Prismen und breite Blätter an.

Das *BisulphocyanPlatinBlei* schlägt sich bei Vermischung von Auflösungen von der Kaliumverbindung und von essigsaurem Blei in goldgelben hexagonalen Blättchen nieder, die sich in kaltem Wasser schwerer auflösen und in Weingeist. Mit *basisch* essigsaurem Bleioxyd entsteht ein glänzendrother in Wasser und Weingeist unlöslicher Niederschlag, welcher 43,46%

Blei enthält und daher wohl sein könnte ($PbS + CyS$) + ($PtS_2 + 2CyS$) + PbO; hiernach müsste er 42,45% Blei enthalten.

Man hat die erste Verbindung mit Schwefelsäure zersetzt und eine rothgelbe Flüssigkeit erhalten, welche ohne Zweifel ($HS + CyS$) + ($PtS_2 + 2CyS$) enthalten haben wird; Kohlensäure ward dadurch aus kohlensauren Salzen ausgetrieben, Zink unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst, beim Abdampfen aber erlitt sie Zersetzung, selbst noch unter dem Siedepunkte des Wassers; der Rückstand war braun.

BisulphocyanPlatinSilber ist als ein orangefarbener käsiger Niederschlag bei Zusatz von salpetersaurem Silber zum KaliumDoppelsalze erhalten worden; derselbe bäckt in kochendem Wasser zu einer zähen Masse zusammen, die beim Erkalten erhärtet. Der Körper ist wasserfrei (denn Silber und Platin betragen 54,32%, der Kohlenstoff 9,10%); er verhält sich im Feuer ziemlich, wie die weiter zu beschreibende Quecksilberverbindung. Frisch gefällt ist es in Aetzammoniak auflöslich, wird aber in dieser Lösung beim Erhitzen zersetzt. Mit Aetzkali wird Platinbioxyd und Silberoxyd gebildet, SchwefelcyanKalium bleibt in der Flüssigkeit. Mit Schwefelcyan-Kalium scheidet sich Schwefelcyansilber aus und in der Flüssigkeit hat man das ursprüngliche Doppelsalz.

Ein Quecksilber enthaltendes Doppelsalz ist nur mit dem *Quecksilbersemisulphid* dargestellt worden und zwar so, dass die Auflösung des Kalium-Doppelsalzes zu salpetersaurem Quecksilbersemioxyd zugefügt ward: es entstand so ein tieforangefarbener käsiger Niederschlag, beim Erhitzen der Flüssigkeiten primelgelb, der im Vacuum getrocknet sich wasserfrei erwies; denn er enthielt dann 21,04% Platin und 7,68% Kohlenstoff. Bis 140 oder 150° erhitzt schwillt der Körper plötzlich auf: es entwickelt sich ein entzündliches Gas und das Salz schwillt zu einer baumartigen Metallmasse mit 23,5% Platin auf, die bis 250° unverändert erhält, im Rothglühen Quecksilber und Cyan entwickelt, an der Luft aber wie Zunder verbrennt und reines Platin hinterlässt. Bei trockner Destillation liefert das Doppelsalz Kohlenstoffsulphid nebst Stickstoff, ganz so wie die übrigen Doppelsalze.

BisulphocyanPlatinKupfer fällt bei Vermischung von schwefelsaurem Kupfer mit dem KaliumDoppelsalze anfangs mit ziegelrother Farbe nieder; beim Kochen wird derselbe unter der Flüssigkeit schnell schwarz; mit Ammoniak liefert er eine grüne Flüssigkeit, aus welcher durch Salzsäure ein dunkelgrüner Körper präcipitirt wird.

Mit *Eisen* existiren wohl zwei Doppelsalze, von denen jedoch nur das mit *Eisenmonosulphid* genauer untersucht ist. Es wird durch Fällung von schwefelsaurem Eisenmonoxyd durch die Kaliumverbindung erhalten und bildet einen schwarzen, krystallinischen, in Wasser und Weingeist unlöslichen Niederschlag, der unter dem Mikroskope als ein Haufwerk von glänzenden sechsseitigen Krystallen mit abgerundeten Ecken sich darstellt; er ist durch verdünnte Säuren nicht angreifbar; concentrirte Salpetersäure bewirkt unter Bildung von Schwefelsäure Auflösung; kaltes Aetzkali giebt Eisensesquioxyd und die überstehende Flüssigkeit enthält Schwefelsäure und Platin. Auch dieses Doppelsalz ist wasserfrei.

Eisensesquichlorid bewirkt in der Auflösung des Kaliumdoppelsalzes in der Kälte keine dunkelrothe Färbung, beim Erhitzen aber wird es fast schwarz und undurchsichtig und es scheiden sich glänzende Körnchen aus: diese können nach ihrer Entstehung und in Analogie mit andern Zersetzungen von Sesquichlorid des Eisens nach der letzten Formel zusammengesetzt sein, also $= (Fe_2S_3 + 3\,CyS) + 3\,(PtS_2 + 2\,CyS_2)$.

In ähnlicher Weise entstehen Doppelsalze vom Monosulphid des Platins, deren allgemeine Formel ist: $(RS + CyS) + (PtS + CyS)$. Ihre Darstellung ist mit der Seite 245 beschriebenen ganz conform: Schwefelcyan-Kalium wird mit Platinmonochlorid oder besser mit dessen Verbindung mit ChlorKalium in Auflösung digerirt; beim Abkühlen der gehörig concentrirten Flüssigkeit bilden sich kleine Nadeln, die auch durch Umkrystallisiren aus heissem concentrirten Weingeiste gereinigt werden.

Das *MonosulphocyanPlatinKalium* schiesst in rothen, sternförmig vereinigten Nadeln an, welche unter dem Mikroskope als sechsseitige Prismen erscheinen; das Salz ist wasserfrei, löst sich bei 15,°5 in 2½ Th. Wassers auf, in weniger heissem Wasser und zwar mit orangerother Farbe, auch in Weingeist ist es leicht auflöslich; es zerfliesst nicht an der Luft und bleibt auch bei 100° unverändert. Es ist wie gesagt $= (KaS + CyS) + (PtS + CyS)$.

Die Auflösung dieses Körpers giebt, mit Chlor*Baryum* versetzt, die entsprechende BaryumVerbindung $= (BaS + CyS) + PtS + CyS)$, welche sich im Wasser leicht auflöst und mit Schwefelsäure wahrscheinlich $(HS + CyS) + (PtS + CyS)$ liefert; die Auflösung dieses Körpers wird ebenfalls beim Abdampfen, selbst im Vacuum, zersetzt: es entsteht Schwefelsäure und ein rother oder gelber Niederschlag.

Mit salpetersaurem *Blei*oxyd giebt die Kaliumverbindung keinen Niederschlag, wohl aber mit basisch essigsaurem Bleioxyd: derselbe ist gelb und in Essigsäure und andern Säuren auflöslich.

Mit salpetersaurem *Silber* giebt das KaliumDoppelsalz einen blassgelben Niederschlag;

mit schwefelsaurem *Kupfer*monoxyd einen schwarzen ins Purpurfarbige spielenden;

mit salpetersaurem *Quecksilber*semioxyd und mit schwefelsaurem *Eisen*monoxyd entsteht keine Fällung.

Wird die Auflösung des BisulphocyanPlatinKaliums in der Kälte mit kohlensaurem Ammoniak oder verdünntem Aetzammoniak versetzt, so wird die Flüssigkeit bald blassgelb, es tritt Aufbrausen ein und nach einigen Stunden haben sich gelbe Nadeln gebildet, welche durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist zu reinigen sind. Unter dem Mikroskope zeigen sie sich als rhombische Prismen. Gut getrocknet entwickeln sie beim Erhitzen Ammoniak und CyanWasserstoff, bei Luftzutritt schweflige Säure und metallisches Platin bleibt zurück; Kohlenstoffsulphid wird nicht bemerkt. Im Vacuum getrocknet bestanden die Krystalle aus $PtH_3C_2N_2S_2$, welche Elemente Buckton zu H_3NPt, CyS_2 zusammenlegt, welcher Vorstellung aber folgende vorzuziehen sein möchte: $H_3N + PtS\,CyS$. In der Mutterlauge der Krystalle finden sich schwefelsaures Kali, SchwefelcyanWasserstoff, -Kalium und -WasserstoffAmmoniak und CyanWasserstoffAmmoniak; also

$6\,[(KaS + CyS) + (PtS_2 + 2\,CyS)]$ geben mit $8\,H_3N$ und $8\,HO$	=	6 KaS,	$6\,PtS_2$,	18 CyS,	$8\,H_3N$,	8 HO
$6\,(H_3N + PtS + CyS)$	=		6 PtS,	6 —	6 —	
$4\,KaS + CyS$	=	4 —		4 —		
$1\,H_3NHS + CyS$	=		1 S	1 —	1 —	1 H
$6\,HS + CyS$	=		5 —	6 —		
			1 S			6 H
$1\,H_3N + HCy$	=			1 Cy	1	1 H
$2\,KaO + SO_3$	=	2 Ka 2 S				8 O

Die nämliche Verbindung, MonoschwefelcyanPlatin mit Ammoniak, $H_3N + PtS\,CyS$, entsteht auch aus dem MonoschwefelcyanPlatinKalium, nur dass das Ammoniak hier einfach das SchwefelcyanKalium vom Schwefelcyan-Platin abtrennt, also alle die oben angegebenen Nebenproducte gar nicht erscheinen; desgleichen entsteht dieselbe, wenn das Platinmonochlorid-Ammoniak mit SchwefelcyanKalium in wässriger Lösung nahe zum Sieden erhitzt wird; aus der mit dem gleichen Volum Weingeist vermengten Flüssigkeit schiessen beim Erkalten strohgelbe Nadeln an: aus KaS CyS und $H_3N\,PtCl$ entsteht ganz einfach KaCl und $H_3N + PtS\,CyS$.

[Da man das MonoChlorplatinAmmoniak ($H_3N\,PtCl$) aus gewissen nicht sehr tiefen Gründen zu Chlorwasserstoff Platosammonium ($PtH_2N + HCl$ oder zu Platammoniumchlorür $\left(\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix} + NCl\right)$ umstellt, so glaubt man hierin einen Grund zu haben, dass das SchwefelcyanPlatin-Ammoniak „in der That" auch Schwefelcyanplatosammonium (oder Platammoniumrodanür) sei, also $PtH_2N + HCyS_2$ $\left(\text{oder } \begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix} + NCyS_2\right)$, Ansichten, welche zu wenig Lebenskraft haben, um lange bestehen zu können.]

Das SchwefelcyanPlatinAmmoniak hat die angegebene Form, schmilzt bei 100 bis 110° zu granatrothem Syrup, der beim Erkalten erstarrt. Die wässrige Auflösung giebt bei längerem Kochen Ammoniak aus, wobei ein gelber unlöslicher Körper von unbekannter Zusammensetzung niederfällt. Aetzkali wirkt anscheinend gleich. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure greifen die Verbindung nicht an. Die wässrige Auflösung bleibt auch mit Auflösungen von Blei, Kupfer und Quecksilber unverändert; mit salpetersaurem Silber entsteht aber ein voluminöser, gelber Niederschlag, welcher viel Platin enthält.

Versetzt man die Verbindung von Platinmonochlorid und 2 Aequiv. Ammoniak, $PtCl + 2\,H_3N$, mit BisulphocyanPlatinSchwefelcyanKalium, so entsteht ein voluminöser fleischfarbiger Niederschlag, der in Wasser und Weingeist unlöslich, aber auflöslich in Salzsäure ist; auf Platinblech erhitzt, entwickelt sich Ammoniak, der Körper schmilzt zu schwarzer blasiger Masse, welche wie Zunder zu Platinschwamm verbrennt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $PtH_6N_2 + Pt\,2\,CyS_2$ ausgedrückt, welche deutlicher $= 2\,H_3N + 2\,(PtS + CyS)$ ist; also ist sie ganz wie von der ersten Ammoniakverbindung. Da keiner Nebenproducte Erwähnung gethan wird, so könnte der Körper nach seiner Entstehung auch sein $= PtS + PtS_2 + 3\,CyS + 2\,H_3N$ oder $(PtS + CyS) + (PtS_2 + 2\,CyS) + 2\,H_3N$.

Erster Anhang zum Cyanmonosulphid.

Isolirtes Cyanmonosulphid, CyS, oder Bicyanbisulphid Cy_2S_2.

Sowie man wasserfreie organische Säuren erhalten hat, indem das Silbersalz der bezüglichen Säure mit dem Chloride, Bromide oder Iodide des resp. Radicals der Säure behandelt wurde ($AgOH_3C_4O_3$ mit $H_3C_4O_2Cl = AgCl + 2\,H_3C_4O_3$), so war wohl auch zu vermuthen, dass das Monosulphid des Cyans zum Vorschein kommen würde, wenn man SulphocyanSilber mit IodCyan behandelte (AgSCyS mit CyI = AgI + 2 CyS). Linnemann, welcher zuerst auf diesen Gedanken kam, drückt diess nach der herrschenden Ansicht so aus: Wenn die Schwefelblausäure nach dem Typus Wasser vorgestellt wird, $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S_2$, also wie ein SchwefelWasserstoff, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch Cyan ersetzt erscheint, so könnte man versuchen, auch die andre Hälfte des Wasserstoffs durch Cyan zu ersetzen. Der genannte Chemiker hat diess auf die bezeichnete Weise mit Glück ausgeführt. Da auf rein mechanische Weise, durch blosses Zusammenreiben, die Mengung nicht möglich war, so wandte Linnemann eine ätherische Lösung von IodCyan an, welche er, mit der gehörigen Menge des Silbersalzes durch fortwährendes Umrühren gemengt, bis zur Trockne abdampfte. Der Rückstand war ein feines, gleichmässiges, etwas zusammenklumpendes Pulver, welches in kleine Gläschen vertheilt, drei bis vier Stunden ruhig stehen blieb. Das entstandene Cyansulphid ward vom IodSilber durch Sublimation oder durch Extraction mit siedendem SchwefelKohlenstoff getrennt; nach der ersten Weise ward nur $^1/_4$, nach der letzten $^1/_3$ des SchwefelCyans gewonnen. — Der nämliche Körper wird auch erhalten bei Einwirkung von IodCyan auf SchwefelSilber, von IodSchwefel auf CyanSilber, von ChlorSchwefel auf CyanQuecksilber.

Das erhaltene Product enthielt

C	28,47		2	12	28,57
N	33,17	33,29	1	14	33,33
S	38,09	37,96	2	16	38,10
	99,73			42	100,00

Bei seinem Schmelzpunkte (60°) oder in etwas erhöhter Temperatur zersetzt sich der Körper rasch, besonders im Beisein von Wasser, und es entsteht eine gelbe Masse. In einer Flamme verbrennt der Körper „mit Cyanfärbung“ vollständig. Wie Chlor und Brom auf das Sulphid wirke, scheint nicht untersucht; Iod und IodCyan verändern dasselbe nicht. Salpetersäure zerstört dasselbe schon in der Kälte. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Zersetzung auf; bei Verdünnung dieser Lösung mit Wasser wird es aber zersetzt. Jedoch ist zu bemerken, dass das SchwefelCyan durch Wasser allein sehr rasch zersetzt wird, und dass es schon in feuchter Luft sich verändert, es mag in Substanz aufbewahrt werden, oder in verschiedenen Auflösungen (in Weingeist, Aether, SchwefelKohlenstoff) mit feuchter Luft zusammenkommen. Ueber die Producte später! Die wässrige Lösung des Cyansulphids wird bald sauer, sie enthält Schwe-

felblausäure, und deren Verbindung mit Ammoniak, CyanWasserstoff und neutrales schwefelsaures Ammoniak; es entwickelt sich kohlensaures Gas, vielleicht auch Kohlenoxydgas. „Auf 1 Th. ausgeschiedenen Schwefels wurden 2 Th. CyanWasserstoff, 8 Th. des gelben Körpers, 10 Th. schwefelsaures Ammoniak und 50 Th. Schwefelblausäure beobachtet“. Durch Wasserstoff, wie er sich eben entwickelt, wird aus dem Cyansulphid CyanWasserstoff und SchwefelcyanWasserstoff erzeugt: 2 CyS + 2 H = HCy, HSCyS. Vom ChlorWasserstoff wird nur im Allgemeinen erwähnt, dass er das Sulphid zerstöre, vom SchwefelWasserstoff aber ist bekannt, dass derselbe wie reines Wasserstoff wirkt, nur unter Ausscheidung von Schwefel, und dieselbe Reaction übt das Kaliummonosulphid aus: 2 CyS + 2 HS oder KaS = HCy oder KaCy, KSCyS, 2 S. (Diese Ausscheidung von Schwefel ist immer auffallend genug, besonders beim Kaliumsulphid, da das Cyan jeden Falles schwächer ist in seiner Anziehung zum Kalium als Schwefel, und Schwefel mit CyanKalium leicht SchwefelcyanKalium erzeugt; diese Ausscheidung ist aber experimentell bestimmt, denn 0,53 des Cyansulphids schied aus SchwefelKalium in alkoholischer Auflösung 0,19 Schwefel aus, oder 2 Aequiv. CyS etwa 30 absol. Th. S, also beinahe 2 Aequiv.!) Kalium erzeugt unter starker Wärmeentbindung CyanKalium und SchwefelcyanKalium. Mit schmelzendem Aetzkali wird unter Entwicklung von Ammoniak kohlensaures Kali, Schwefel und SchwefelcyanKalium gebildet, nicht CyanKalium. In alkoholischer Auflösung von Aetzkali entsteht cyansaures Kali und SchwefelcyanKalium: aus KaO und CyS bilden sich KaS und CyO, welche ihren Verwandtschaften folgend KaOCyO und KaSCyS bilden; die Cyansäure entsteht auch offenbar mit schmelzendem Aetzkali, zersetzt sich aber hier auf die gewöhnliche Weise zu Ammoniak und Kohlensäure. — Aus IodKalium wird durch das Cyansulphid Iod, aus CyanKalium in wässriger Auflösung CyanWasserstoff ausgeschieden.

Das Cyansulphid krystallisirt in wasserklaren, rhombischen Tafeln „oft von zwei Seiten abgestumpft“ und zu vieren „an einer solchen Ecke zu einem Kreuze verwachsen“; es erscheint auch in längeren dünnen Blättchen, welche schon bei 30 bis 40° sublimiren; aber sie verfliegen schon bei gewöhnlicher Temperatur und besitzen deshalb einen starken Geruch; derselbe ist dem des IodCyans ähnlich. Bei 60° schmilzt das Sulphid zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen schön krystallinischen Masse erstarrt. Es löst sich in Wasser, Weingeist, Aether und SchwefelKohlenstoff; in letzterem sinkt es zuerst unter; aus allen heissgesättigten Auflösungen krystallisirt es beim Erkalten oft sehr schön.

Ammoniak wird von dem Cyansulphide mit Leichtigkeit aufgenommen: man löst das Sulphid in Aether auf, und leitet ganz trocknes Ammoniak-Gas zu; das sich erzeugende unlösliche krystallinische Pulver wird in absolutem Weingeist aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch das 10fache Volum von Aether gefällt. An der Luft zerfliesst es sehr rasch. Aus der spirituösen Auflösung über concentrirter Schwefelsäure schiesst es in grossen krystallinischen Krusten an. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 94°. Mit ätzenden und kohlensauren Alkalien trocken zusammengerieben, wird Ammoniak reichlich entwickelt. Die wässrige Auflösung enthält bald Schwefelcyan WasserstoffAmmoniak und der Vermuthung nach auch CyanWasser-

stoffAmmoniak. SchwefelWasserstoff verändert diese AmmoniakVerbindung nicht.

Neben dieser AmmoniakVerbindung bildet sich immer etwas Cyanammid, und mit diesem muss immer SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak entstehen, von welchem dieselbe nicht geschieden werden konnte. Diess bestätigen die Analysen, in welchen immer zu wenig Stickstoff und zuviel Wasserstoff und Schwefel sich ergab:

	H 6,12	C 19,98	N 43,88	S 30,14
statt	5,09	20,34	47,45	27,11

SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak enthält

7,46	19,35	22,56	51,61.

Nachträgliches. Ueber das Zersetzungsproduct des Cyansulphids durch Wasser (vorhergeh. S.) hat Linnemann Folgendes mitgetheilt. Aus der Auflösung des Cyansulphid fällt ein gelber oder orangenfarbener Körper nieder, welcher durch SchwefelKohlenstoff von beigemischtem Schwefel befreit ein hellgelbes, geruchloses, stark elektrisches Pulver darstellt. Seine Analyse hat folgendes Resultat gehabt:

H 1,30	C 16,12	N 24,33	S 53,97	O 4,38
	17,00	23,64	52,75	

Der Körper wird für PseudoschwefelCyan angesprochen; dieses enthält:

0,66 bis 1,58	19 bis 20	22 bis 24	51 bis 56.

Beim Aufbewahren des Cyansulphids in feuchter Luft oder in seinen Lösungsmitteln gelöst, erhält man gleichfalls ein gelbes, wie Pseudoschwefel-Cyan aussehendes Pulver, das stets, auch sorgfältigst getrocknet die Elemente des Wassers enthält. Die Analysen ergaben:

H 2,01	C 25,38	N 28,11	S 36,39	O 8,11
	24,30	27,96	37,42	
		28,20	37,60.	

Aus diesen Zahlen berechnet Linnemann keine Formel: die nächsten Verhältnisse wären $H_6C_{12}N_6S_7O_3$, woraus die Procente:

2,01	24,12	28,14	37,69	8,04.

Linnemann meint, der Körper nähere sich dieser Analyse zufolge stark dem Cyansulphide und ist geneigt, ihn „der Hauptmasse nach aus einer polymeren Modification des Cyansulphids bestehend anzunehmen, als Anhydrid einer Sulphocyanursäure“.

Die Bildung von Cyansulphid bei Einwirkung von Chlorschwefel auf CyanQuecksilber ist schon von Lassaigne beobachtet, von andern Chemikern aber bezweifelt worden. Linnemann theilt darüber Folgendes mit. Gleiche Aequivalente von Schwefelsemichlorid und CyanQuecksilber, letzteres zu sehr feinem Pulver zerrieben, werden in einer verschlossenen Röhre 3 Stunden lang heftig geschüttelt; nach $^1/_2$stündiger Ruhe krystallisirte Cyansulphid in grossen rhombischen Krystallen aus. Die stark abgekühlte Masse ward von dem Flüssigen abgepresst, der trockne Rückstand mit Aether extrahirt, die Flüssigkeit rasch abgedampft und der Rückstand erst mit eiskaltem SchwefelKohlenstoff ausgewaschen, um S_2Cl zu entfernen, dann mit kochendem SchwefelKohlenstoff behandelt, worauf das Cyansulphid auskrystallisirte: es betrug 0,5 Gramm auf 100 Gramm angewandtes CyanQuecksilber. — Bei der Behandlung mit SchwefelKohlenstoff blieb eine

nicht unbeträchtliche Menge eines weissen flockigen Pulvers auf dem Filter zurück. Dasselbe war in Aether sehr leicht löslich, aus dieser Lösung aber nicht wieder krystallinisch zu erhalten, in SchwefelKohlenstoff unlöslich, ohne Zersetzung schmelzbar, mit Cyanfärbung brennend und Quecksilber enthaltend. Die wässrige Lösung gab alle Zersetzungsproducte des Cyansulphids, aber mit Alkalien eine Fällung von Quecksilbersemioxyd. Die Analyse gab 10,29% Schwefel und 64,5% Quecksilber; Linnemann setzt dafür vermuthungsweise die Formel $Cy_2S_2Hg_2Cy$.

Um CyanBisulphid zu erhalten, was man in der Sulphocyansäure „annahm", liess Linnemann eine ätherische Lösung von Iod auf SchwefelcyanSilber einwirken: es entstand wohl augenblicklich IodSilber, aber ausserdem eine eigenthümliche, rothbraune, sehr flüchtige und leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche wegen ihrer Unbeständigkeit sich nicht weiter untersuchen liess; da sie jedoch auch bei Ueberschuss von SchwefelcyanSilber immer Iod enthielt, „kann sie kaum etwas andres sein als $CyIS_2$". Bei längerer Aufbewahrung der ätherischen Auflösung entsteht ein reichlicher flockiger Niederschlag, gelb, ohne Iod, aber ausser Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel noch Wasserstoff und Sauerstoff enthaltend.

Zweiter Anhang zum Cyanmonosulphid.

Cyanmonosulphid mit 2 Aequiv. SchwefelWasserstoff, Hydrothion-Schwefelblausäure Zeise's.

Dieser Körper ist deswegen merkwürdig, weil das Cyan, wenn solches wirklich in der Mischung enthalten ist, aus dem Kohlenstoff von Kohlenstoffbisulphid und dem Stickstoff von Ammoniak sich bildet, welche beide Verbindungen als Zersetzungsproducte verschiedener unangefochtener Sulphide des Cyans auftreten. In der Regel gehen beide Processe in verschiedenen Temperaturen vor sich, die Bildung bei niederer, die Zersetzung bei höherer Temperatur.

Wasserfreier Weingeist wird bei + 10° mit Ammoniakgas gesättigt, darauf mit 0,4 des ursprünglichen Volums von Weingeist verdünnt und mit $^1/_8$ desselben Volums SchwefelKohlenstoff versetzt. Nach $1^1/_2$ stündiger Digestion bei 15° in einem von der Mischung völlig erfülltem Glase hat sich schwefelkohlensaures SchwefelwasserstoffAmmoniak ($H_3NHS + CS_2$) gebildet und in Krystallen ausgeschieden. Aus der abgegossenen Flüssigkeit schiesst bei gehöriger Abkühlung ein zweites Salz an, welches von der Flüssigkeit getrennt, mit eiskaltem Weingeist, dann noch mit Aether gewaschen und ausgepresst wird. Um es für einige Zeit haltbar zu machen, muss man es im Vacuum über Chlorcalcium trocknen. Löst es sich in Wasser nicht vollkommen klar auf, so enthält es unverbundenen SchwefelKohlenstoff; giebt es in dieser Auflösung mit Bleisalzen einen rothen, nicht rein weissen Niederschlag, so enthält es schwefelkohlensaures SchwefelwasserstoffAmmo-

niak; es muss dann einige Zeit der Luft ausgesetzt werden, wo das genannte Ammoniaksalz theils verfliegt, theils zerfliesst und vom untergelegten Papiere eingesaugt wird; es kann auch schwefelblausaures Ammoniak enthalten und die Auflösung röthet dann Eisensesquioxydauflösungen, nachdem der Bleiniederschlag abfiltrirt ist.

Das Ammoniaksalz schiesst in grossen, glänzenden, citrongelben oder pomeranzfarbenen Krystallen an, ist anfangs geruchlos, entwickelt aber nach einiger Zeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak, besonders in Auflösung und in nicht vollständig getrocknetem Zustande, und es bildet sich dabei schwefelblausaures Ammoniak. Ebenso wirkt es im frischen Zustande auf die Pflanzenfarben nicht. Das feste Salz wird an der Luft feucht und löst sich ziemlich reichlich in Wasser, auch in warmem Weingeist auf, weniger in kaltem Weingeist, noch weniger in Aether; die Auflösungen sind bei Concentration gelblich, bei Verdünnung farblos. Beim Erhitzen färbt sich das Salz weiss, es schmilzt unter Aufbrausen, es wird bei 150° viel Schwefelwasserstoffgas entwickelt, der Vermuthung nach auch Cyangas und Stickstoff, ferner SchwefelKohlenstoff, frei und mit SchwefelwasserstoffAmmoniak verbunden, und es sublimiren weisse Nadeln, wohl blausaures Ammoniak; dabei färbt es sich wieder dunkler, bei 200° braun, wird dickflüssiger und endlich bleibt eine feste, braune Masse, in welcher man Mellon vermuthet. In feuchtem Zustand geht es bei Abhaltung der Luft in schwefelblausaures Ammoniak unter Ausstossen von Schwefelwasserstoff über; bei Zutritt der Luft wird Schwefel ausgeschieden, auch in weingeistiger Auflösung; wird die weingeistige Lösung erhitzt, so treten auch Zersetzungsproducte des schwefelblausauren Ammoniaks mit auf.

Das Salz könnte, da 1 Aequiv. Ammoniak mit 2 Aequ. SchwefelKohlenstoff sich zersetzen müssen, um Cyan zu bilden, daraus 3 Aequ. Schwefel-Wasserstoff und 1 Aequ. Cyanmonosulphid entstehen (H_3N, $2\,CS_2 = 3\,HS + C_2NS$). und $^1/_3$ des Schwefelwasserstoffs zum schwefelkohlensauren Ammoniak ($H_3NHS + CS_2$) gebraucht wird, nach der Formel $H_3NHS + HC_2NS_2$ zusammengesetzt sein. Es bildet sich auch aus dem schwefelkohlensauren Ammoniak, wenn dasselbe mit Weingeist längere Zeit in verschlossenem Gefässe aufgehoben wird; es entbindet sich hierbei Schwefelwasserstoff; denn $2\,(H_3NHS + CS_2) = H_3NHS + HC_2NS_2 + 3\,HS$.

Bei Einwirkung von Chlor, auch im lockergebundenen Zustande, wie von dem dritten Aquivalente im Eisensesquichloride, entsteht ein eigenthümlicher Körper, den Zeise, der Entdecker, *Hydranzothin* genannt hat; darüber weiter unten!

Schwefelsäure und Chlorwasserstoff wirken auf das Ammoniaksalz gleich, aber verschieden nach der Concentration und andern Umständen. Ziemlich concentrirte Schwefelsäure lässt aus den Krystallen des Salzes eine weisse, talgähnliche Substanz entstehen, die sich in Wasser nicht auflöst, aber bei längerer Berührung damit sich zersetzt. Setzt man mit achtfacher Menge von Wasser verdünnte Schwefelsäure zu einer Auflösung des Ammoniaksalzes in 12 Th. Wasser, so trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit von unten auf, etwa in einigen Minuten, klärt sich auf Wasserzusatz wieder vollständig, trübt sich nach einiger Zeit wieder und so fort bis zu starker Verdünnung, nur mit der Verschiedenheit, dass die Trübung um so lang-

samer eintritt, je mehr Wasser angewandt wird; bleibt endlich die Flüssigkeit gut verschlossen ruhig stehen, so scheidet sich etwa in 12 Stunden Schwefelkohlenstoff aus, in der Flüssigkeit findet sich gebundenes Ammoniak, der Vermuthung nach auch Cyanwasserstoff; wo der Schwefel hingeräth, ist nicht ermittelt, Zeise vermuthet, er scheide sich zwar von den andern Körpern ab, bleibe aber aufgelöst; man stellt dann folgendes Schema auf: $2 H_2C_2NS_3 = H_3N + HC_2N + 2 CS_2 + S_2$. Versetzt man aber die Auflösung des Ammoniaksalzes ($H_3NHS + HC_2NS_2$) in 3 Th. Wasser mit Schwefelsäure, der man etwa die doppelte Menge von Wasser beigemischt hat und fügt man darauf schnell eine grössere Menge von Wasser hinzu, so scheidet sich ein wasserhelles farbloses Oel aus, was bei unrichtiger Menge von Wasser gefärbt und undurchsichtig ist, sich zwar unter der starksauren Flüssigkeit erhält, aber auch nur einige Minuten lang und bei dem Versuche, dasselbe von der Flüssigkeit zu scheiden, sich schnell zersetzt. Zeise nimmt dieses Oel nach der Formel $H_2C_2NS_3$ zusammengesetzt an und setzt dafür $HS + HC_2NS_2$ oder betrachtet sie als eine Verbindung von Schwefel-Wasserstoff mit Schwefelblausäure. Hiernach der Name! Insofern die letztere $= HS + C_2NS$ angesehen werden muss, so käme man für die hier sich darbietende Substanz auf die Vorstellung $2 HS + CyS$. Berzelius aber und nach ihm Völkel nehmen eine andre Theilung vor, nämlich $HS + (HC_2N) S_2$: sie sehen HC_2N für ein besondres Radical an, welches Berzelius *Urèn* zu nennen vorgeschlagen hat, weil es, mit Sauerstoff verbunden, auch im Harnstoff, Ureum, angenommen wird; dieses Urèn wäre, wie man sieht, isomer mit CyanWasserstoff. Laurent endlich stellt die Säure durch die Formel C_2AdS, S_2 vor, welche L. Gmelin zur Annahme: $C_2Ad_2S_2 + 2 CS_2$ gebracht zu haben scheint; nach letzter mag zwar die Leichtigkeit, mit welcher diese Verbindung Schwefelkohlenstoff liefert, erklärlich sein, aber auch die Leichtigkeit, mit welcher daraus Schwefelwasserstoff und Schwefelblausäure entsteht?

Setzt man zur Ammoniakverbindung der s. g. HydrothionSchwefelblausäure in concentrirter wässriger Auflösung kleine Antheile von *Aetzkali* und lässt das sich entwickelnde Ammoniak aus der schwach erwärmten Flüssigkeit im Vacuum jedesmal vollständig abdunsten, bis endlich ein auf Curcume schwach reagirender Rückstand bleibt, den man durch eine kleine Portion der Ammoniakverbindung zu neutralisiren hat, so bleibt zuletzt bei vollständigem Abdampfen im Vacuum über Chlorcalcium eine weisse Krystallmasse zurück, welche in Wasser und Weingeist sich leicht auflöst. Beide Auflösungen geben sehr bald (die wässrige besonders beim Erhitzen noch vor dem Sieden) unter Abscheidung von Schwefel SchwefelcyanKalium; aus der weingeistigen Auflösung setzt sich der Schwefel in einigen Tagen in Krystallen ab. Man stellt die Verbindung vor durch die Formel $KaHC_2NS_3$ ($= KaS + HS + CyS$). Wie diese Zusammensetzung nach der Laurent'schen oder Gmelin'schen Vorstellung von der Constitution der Hydrothion-Schwefelblausäure entstehen könne, ist nicht einzusehen.

Von der *Baryum*verbindung gilt genau das nämliche, wie von der des Kaliums.

Die *Calcium*verbindung ist eine wasserhelle gummiartige, an der Luft schnell feucht werdende Masse.

Das Ammoniaksalz giebt folgende Niederschläge:

mit *salpetersaurem Blei* einen weissen flockigen Niederschlag, der in fünf Monaten erst gelblich, dann röthlich, dann graulich, endlich schwarz sich färbt, hierbei in Schwefelblei und Schwefelblausäure sich zersetzt und im ersten Augenblicke der Bildung, da er noch weiss ist, in überschüssiger Bleiauflösung sich auflöst, welche Auflösung Kupfersalze ebenso verändert, in das reine Ammoniaksalz;

mit *Silber*solution bei grosser Verdünnung einen gelben Niederschlag;

mit *Kupfermonoxyd*salzen einen gelben flockigen Niederschlag, der sich mit Wasser waschen, trocknen und aufheben lässt, ohne sich zu verändern, der aber bei längerem Kochen mit Wasser SchwefelKupfer und Schwefelblausäure und beim Uebergiessen mit Kalilauge sogleich Schwefel-Kupfer und SchwefelcyanKalium liefert;

mit *Quecksilberoxyd*salzen einen weissen Niederschlag, der sich ebenso wie der Bleiniederschlag verändert, nur nicht so rasch;

mit *Zink*sulphat einen weissen, sehr langsam zunehmenden Niederschlag, in welchem in einigen Tagen einige olivengrüne pyramidale Krystalle entstehen, welche für das Zinksalz gehalten werden;

mit *Eisensesquioxyd*salzen einen schwarzen Niederschlag, welcher jedoch schnell, besonders bei Ueberschuss von Säure oder Eisensalz in Schwefelcyan-Eisenmonosulphid übergeht, was sich auflöst, unter Zurücklassung weisser Schuppen von Hydranzothin.

Bisulphid des Cyans.

Gegen die Annahme eines CyanBisulphids könnte man ausser denjenigen Gründen, die man gegen das Bestehen und gegen die Verbindung des Cyanmonosulphids geltend zu machen gesucht hat und die sich auch hier wieder gebrauchen lassen, noch besonders den Grund anführen, dass eine entsprechende Verbindung des Cyans mit einem andern Combustor fehlt, was gegen das sonst herrschende Verhalten der Elemente streitet. Indessen ist die Anomalie nicht ohne Beispiel und man braucht blos auf die Dodekasulphide von Phosphor und Arsen, auf die meisten höheren Sulphide der Alkalimetalle, auf die Bisulphide von Eisen, Nickel und Kobalt hinzuweisen; ob die resp. Sulphide verbindungsfähig seien, darauf scheint es nicht viel anzukommen, und sowie es einige Elemente giebt, deren Oxyde den Säuren beizuzählen sind, deren entsprechende Sulphide entweder nicht darstellbar oder aber keine Verbindungen mit basischen Sulphiden einzugehen im Stande sind, so könnte doch wohl auch einmal der umgekehrte Fall vorkommen; man findet nicht immer in den Oxyden das Vorbild für die übrigen Verbrennungsreihen eines Elements.

Bisulphid des Cyans ist vielleicht anzunehmen in der s. g. Ueberschwefelblausäure und dem Pseudoschwefelcyan. Ueber die erste bestehen abweichende Ansichten, über die letzte abweichende Beobachtungen.

1. Ueberschwefelblausäure.

(Geschwefelte Schwefelblausäure, XanthanWasserstoffsäure, Acide persulfocyanhydrique, Persulphocyansäure.)

Dieselbe wird durch die Zusammensetzungsformel $HCyS_3$ vorgestellt, welche man in HS + CyS_2 umsetzt. Diese Vorstellung lässt das Hydranzothin hierher stellen, wenn man dasselbe = 2 HS + CyS_2 ansieht (siehe weiter unten!). Die Ueberschwefelblausäure entsteht aus dem Schwefelcyan-Wasserstoff (HS + CyS) unter verschiedenen Umständen, und da kein andrer daneben sich bildender oder ausscheidender Körper als nur Cyan-Wasserstoff erwähnt wird, so ersieht man die Bildung aus folgender Formel:

$$3 (HS + CyS) = HCy + 2 (HCyS_3).$$

Aus der Auflösung des SchwefelcyanWasserstoffs in Wasser erscheint das Product als gelber Niederschlag. Auch bei verschiedenen Zersetzungen des SchwefelcyanKaliums und andrer ähnlicher Verbindungen ist derselbe Körper zu erhalten.

Zur Darstellung der Ueberschwefelblausäure hat man bis jetzt wohl nur das SchwefelcyanKalium benutzt und dasselbe mit Chlorwasserstoff auf verschiedene Weise behandelt: entweder ist das Wasser bei dieser Behandlung ausgeschlossen worden oder nicht. Im ersten Falle bildet sich die Säure neben Kohlenstoffbisulphid und Cyanwasserstoff und erscheint als Sublimat, was zur Reinigung in kochendem Weingeist aufzulösen ist: beim Erkalten schlägt sich ein blassgelbes Krystallpulver nieder. Im andern Falle löst man das SchwefelcyanKalium in Wasser auf und leitet zu dieser Flüssigkeit entweder Chlorwasserstoffgas oder setzt gewöhnliche Salzsäure zu: bei Verdünnung der Flüssigkeiten erfolgt die Ausscheidung der Ueberschwefelblausäure langsam und es erzeugt sich daneben Kohlensäure, welche als Gas davon geht; ferner entstehen die Sulphide von Wasserstoff und von Kohlenstoff, auch CyanWasserstoff, Ameisensäure und Ammoniak, durch welche Producte die Ausbeute von Ueberschwefelblausäure sich verringert; bei Concentration der Flüssigkeiten entsteht nach Völckel ein weisser gallertartiger Brei, welcher sehr bald sich gelb färbt, später Kohlensäure und CyanWasserstoff entwickelt und endlich ein Haufwerk von Nadeln, durchdrungen von Flüssigkeit, sich umwandelt; nach 24 Stunden bringt man die gelben Nadeln auf ein Filter und wäscht sie mit kaltem Wasser. Sie sind geruch- und geschmacklos und röthen Lakmus.

Die Ueberschwefelblausäure löst sich kaum in kaltem Wasser, wohl aber in kochendheissem, noch leichter in Weingeist und Aether, auch in kaltem Vitriolöl und ist aus letzterem durch Wasser fällbar. Wasserfreies Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Ueberschwefelblausäure, wohl aber bei gelinder Erwärmung: es entsteht Chlorcyan, Chlorwasserstoff, Chlorschwefel, ein weisser, nicht in Wasser, wohl aber in Weingeist löslicher Körper und ein braunrother, der sich auch in Weingeist auflöst, desgleichen in kochender Kalilösung. Derselbe hat eine gleichbleibende Zusammensetzung und ist gewiss nur ein Zwischenproduct; einmal analysirt ergab sich das Resultat:

Exp.	H	1,32	C	22,01	N	25,62	Cl	13,51	S 37,54
berechnet:	(16)	1,23	(48)	22,20	(24)	25,91	(5)	13,68	(30) 36,98

Bei Gegenwart von Wasser bildet die Chlorine mit der Ueberschwefelblausäure ebenfalls Chlorwasserstoff, aber auch Schwefelsäure, andre Zersetzungsproducte sind nicht vorhanden oder nicht aufgesucht.

Salzsäure wirkt nur auf einen kleinen Theil der Ueberschwefelblausäure, es entwickelt sich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, Schwefel scheidet sich aus und mit der Salzsäure findet sich Ammoniak verbunden.

Salpetersäure oxydirt, besonders in der Wärme, die Ueberschwefelblausäure und es entsteht Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak. — Kochende concentrirte Schwefelsäure muss ebenfalls oxydirend wirken, denn es wird Schwefelbioxyd entwickelt.

Aetzende Alkalien entziehen der Ueberschwefelblausäure Schwefel, aber es bildet sich keine gewöhnliche SchwefelcyanVerbindung. Aetzammoniak löst die Säure unter Ausscheidung von 5% Schwefel in amorphem Zustande auf: die Flüssigkeit enthält anfangs weder Schwefelwasserstoff-Ammoniak, noch SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak und Säuren scheiden wieder Ueberschwefelblausäure aus; mit concentrirten Säuren entsteht ausserdem noch SchwefelcyanWasserstoff. Die ammoniakalische Auflösung sieht gelb aus und setzt beim Abdampfen wieder Ueberschwefelblausäure ab; in der letzten Flüssigkeit ist etwas SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak enthalten. Die ausgeschiedene Ueberschwefelblausäure verhält sich bei neuer Behandlung mit Aetzammoniak immer in gleicher Weise. Auch die trockne Säure wirkt auf trocknes Ammoniakgas, letzteres wird reichlich absorbirt; die erhaltene Verbindung löst sich farblos in Wasser auf und setzt dabei nur eine Spur von Schwefel ab; beim Erwärmen färbt sich aber die Flüssigkeit gelb, entwickelt Ammoniak und giebt einen Absatz von Schwefel. Diese Erscheinungen sucht Völckel zu erklären durch Annahme einer Zwischenschwefelungsstufe zwischen der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure, etwa wie die Unterschwefelsäure, also $H_2C_4N_2S_5$, welche bei ihrer Ausscheidung in die beiden Hauptsäuren zerfallen könnte, nämlich in HC_2NS_2 und HC_2NS_3. Damit will aber der ausgeschiedene Schwefel nicht übereinstimmen; denn derselbe müsste $10^2/_3$ % betragen; geht man von diesem aus, so würden 5 oder 6 Aequiv. der Ueberschwefelblausäure 1 Aequiv. Schwefel abgeben.

Die fixen Alkalien sollen dem Ammoniak gleich wirken, nur dass die Ueberschwefelsäure sich nicht von selbst ausscheidet.

In dem eben beschriebenen Verhalten der Ueberschwefelblausäure ist eine starke Stütze für die aufgestellte Ansicht nicht eben zu erblicken, man findet sie vielmehr in ihrem Verhalten gegen Bleiauflösung. Die siedendheisse wässrige Auflösung der Säure giebt mit neutralem und halbessigsaurem Bleioxyd gelbe Niederschläge; aus der weingeistigen Auflösung der Säure erzeugt neutrales Blei-Acetat den nämlichen Niederschlag, wie das basische in der wässrigen Lösung. Die angestellten Analysen stimmen mit den Formeln PbC_2NS_3 und $2PbC_2NS_3 + PbO$ hinreichend genau überein; Völckel fand nämlich

	Pb	58,67	C	6,48	N		S			
nach Rchg.:	(1)	58,43	(2)	6,14	(1)	7,87	(3)	26,97		
	Pb	66,93	C	5,15	N	6,01	S		O	
	(3)	66,67	(4)	5,13	(2)	5,98	(6)	20,51	(1)	1,71

Beide Verbindungen entwickeln schon bei 100° etwas Schwefelkohlenstoff, über 100° viel mehr davon nebst etwas Schwefelblausäure und Schwefel, zuletzt Cyan; es bleibt Schwefelblei. Beide lösen sich wie in Wasser auch nicht in Weingeist und verdünnten Säuren auf; letztere entziehen dem oxydhaltigem Präparate das Oxyd.

Mit Silberauflösung erzeigt die kochendheisse Lösung der Ueberschwefelblausäure einen ähnlichen gelben Niederschlag, der sich aber bald schwärzt.

Ein gleicher Niederschlag entsteht in einer Auflösung von Kupfervitriol und von Zinnmonochlorid.

Sonst giebt die freie Säure mit keiner Metallauflösung einen Niederschlag, ausser noch mit Platinsolution einen braungelben.

Ueber die Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure und des SchwefelcyanWasserstoffAmmoniaks in höhern Temperaturen.

Die Destillationsproducte der genannten Körper kommen innerhalb gewisser Grenzen miteinander überein: dieselben haben daher auch hier ihre Vereinigung erfordert. Sie sind nicht weniger zahlreich als die von Steinkohlen, Holz und andern organischen Stoffen und weichen nach den angewandten Temperaturen nur nach gewissen zur Zeit noch nicht ermittelten Umständen nicht unbeträchtlich von einander ab; auch giebt es hier nicht selten secundäre Producte, welche sich jedoch etwas leichter als solche herausstellen, als die der gewöhnlichen trocknen Destillation.

Das Verhalten der Ueberschwefelblausäure in höhern Temperaturen wird sehr verschieden angegeben. Nach Liebig soll schon bei 150° Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff entwickelt werden, über 300° Schwefel sublimiren und ein poröser graugelber Rückstand bleiben, welcher Hydromellon genannt wird. Nach Laurent und Gerhardt soll aber bei 150° nur wenig Zersetzung zu bemerken sein, nur eine Spur von Schwefelwasserstoff und etwas Schwefelblausäure sich entwickeln, erst bei 200° davon grössere Mengen erscheinen nebst Schwefelkohlenstoff; über 200° trete dann Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf, in noch höherer Temperatur Schwefelcyanwasserstoff-Ammoniak nebst Schwefel und vielem freien Ammoniak. Bevor sich letzteres entwickelt, ist der Rückstand weder Mellon, noch Hydromellon, sondern ein Gemeng von Schwefel und Poliën, aus dessen Lösung in kalter Aetzkalilauge Essigsäure gallertartiges Ammelin (was mit den Poliën isomer ist) niederschlägt.

Anscheinend die genaueste Untersuchung des Verhaltens der Ueberschwefelblausäure in höhern Temperaturen hat Völckel vorgenommen; doch findet sich in dessen Angaben, wie es scheint, ein zweifelhafter Punkt. In der zweiten Abhandlung über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure (Pogg. LVIII. 150) wird eine frühere Behauptung wiederholt, dass nämlich die Ueberschwefelblausäure erst bei 150° C. „anfange, zersetzt zu werden", dass „selbst längere Zeit einer

Temperatur von 200° ausgesetzt, die Zersetzung der Ueberschwefelblausäure nur gering sei". In der dritten Abhandlung (Pogg. LXI. 149 ff. und 352 ff.) findet man die folgenden Angaben, deren Abweichung von den frühern Völckel dadurch zu erklären sucht, dass er das Thermometer jetzt in die Masse selbst eingetaucht habe, früher aber in das Oelbad, in welches das Gefäss mit der zu zersetzenden Masse gestellt worden sei. Man erhalte bei 140° Schwefelblausäure und Schwefel; bei 145° geringe Mengen von schwefelblausaurem Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und einen Körper, den Völckel wegen seiner dunklen Farbe *Melēnsulphid* nennt und seine Zusammensetzung durch die Formel $H_4C_7N_4S_6$ vorstellt; ebenso gut, wenn nicht besser passt die Formel $H_9C_{14}N_8S_{12}$. Von dem mit ausgeschiedenen Schwefel wird dasselbe durch Auflösung in verdünnter Aetzlauge geschieden und aus dieser Auflösung durch Säuren präcipitirt; die alkalischen Lösungen fällen die Metallsalze mit gelber und brauner Farbe. Dieser Körper wird wegen der letzten Eigenschaft für eine Säure gehalten und daher die obige Formel auch geschrieben $HS + H_3C_7N_4S_5$; das darin anzunehmende Radical $= H_3C_7N_4$. Die Darstellung dieses Körpers ist schwierig; ist nur um wenige Grade die Temperatur niedriger als die oben angegebene, so bildet sich das Melēnsulphid nicht, und ist sie nur um einige Grade höher, so wird ein andrer Körper gebildet, das *Xanthēnsulphid.* Die Bildung des Melēnsulphids könnte nach folgendem Schema sich erklären: $4\,HC_2NS_3 + H_4C_7N_4S_6 + CS_2 + 4\,S$; allein hier ist das SchwefelcyanWasserstoff-Ammoniak nicht mit berücksichtigt, was sich doch neben dem Melēnsulphide u. s. w. bilden soll und somit bleibt die ganze Vorstellung mangelhaft.

Wird die Ueberschwefelblausäure längere Zeit einer Temperatur von 150° ausgesetzt, so erhält man die nämlichen Zersetzungsproducte wie bei 145°, nämlich: Schwefelblausäure, Schwefel, Schwefelkohlenstoff, jedoch in etwas grösserer Menge als bei 145°; die Schwefelblausäure zerfällt wieder in CyanWasserstoff und Ueberschwefelblausäure. Auch hier ist die Zersetzung nur gering, selbst wenn man die Erhitzung Stunden lang fortdauern lässt. Im Rückstande findet man mit der grösstentheils noch unveränderten Ueberschwefelblausäure etwas Schwefelblausäure, Schwefel und jenen neuen Körper, das *Xanthēnsulphid,* was ebenfalls durch verdünnte Aetzlauge vom Schwefel getrennt wird; aus dieser Auflösung ist es in gelben Flocken zu fällen. Getrocknet besitzt dieser Körper eine etwas dunklere Farbe als Ueberschwefelblausäure, aber viel heller als das Melēnsulphid (in Bezug auf diese Färbung ist der Name gegeben!); er ist in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkalien, und diese Auflösungen erzeugen deutliche Niederschläge, wie die Melēnsulphidauflösungen. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $H_2C_3N_2S_2$ vorgestellt und als eine rationelle Formel betrachtet: $HS + HC_3N_2S$. Die Ableitung von der Ueberschwefelblausäure oder vom Melēnsulphid wird in folgendem Schema gegeben: $2\,HC_2NS_3 = H_2C_3N_2S_2 + CS_2 + 2\,S$ oder $H_4C_7N_4S_6$ (Melēnsulphid) $= 2\,H_2C_3N_2S_2 + CS_2$.

Die Bleiverbindung, aus ammoniakalischer Auflösung mit essigsaurem Blei präcipitirt und durch sehr viel Essigsäure von nebenbei niederfallendem basischem Bleiacetate befreit, bei 100° getrocknet, enthielt 56,41% Blei, was zur Formel $PbHC_3N_2S_2$ führt; hiernach berechnet sich 56,71% Blei.

„Steigert man die Temperatur von 150° auf 160° C, so wird die Zersetzuug der Ueberschwefelblausäure vollständiger, doch selbst mehre Stunden dieser Temperatur ausgesetzt, ist die Säure nicht ganz zersetzt. Es entstehen hier flüchtige Producte: Schwefelblausäure, Schwefelkohlenstoff und Blausäure. Schwefelwasserstoff fehlt auch hier. Die rückständige feste Masse besitzt ein gelbes Ansehen und enthält mehre neue Körper, während die früheren verschwunden sind. Sie besteht aus unzersetzter Ueberschwefelblausäure, etwas anhängender Schwefelblausäure, fertig gebildetem SchwefelcyanAmmonium, Schwefel und einigen neuen Körpern, von denen die einen in Wasser leicht löslich, ein andrer darin unlöslich ist."

Der unlösliche Körper, welcher durch Auflösen in verdünntem Aetzkali vom Schwefel geschieden und aus dieser Auflösung durch verdünnte Säuren in gelben voluminösen Flocken niedergeschlagen wird, besitzt nach dem Trocknen dunkelgelbe Farbe und hat davon seinen Namen, *Phaiënsulphid*, bekommen. Gegen die Auflösungsmittel verhält sich dieser Körper wie die beiden eben beschriebenen Sulphide. Die Auflösung in kochendem Aetzammoniak ist gelb und klar und gelatinirt beim Erkalten; beim Abdampfen bis zur Trockne entweicht alles Ammoniak. Beim raschen Erhitzen liefert es die nämlichen Zersetzungsproducte wie die früher beschriebenen Sulphide, nur entwickelt sich hier ein eigenthümlicher brenzlicher Geruch, der Rückstand ist schwärzlich und liefert beim ferneren Erhitzen eine grosse Menge CyanwasserstoffAmmoniak nebst einem weissen Sublimat. Die Analysen mehrer Proben verschiedner Darstellungen führten zur Formel $H_5C_8N_6S_4$; als rationelle Formel wird angenommen $HS + H_4C_8N_6S_3$; und die Bildung liesse sich vielleicht vorstellen durch:

$$6\,HC_2NS_3 = H_5C_8N_6S_4 + 4\,CS_2 + HS + 5\,S.$$

Der hier aufgeführte Schwefelwasserstoff soll sich im Entstehungsmomente mit Schwefelblausäure zersetzen und hierbei Schwefelkohlenstoff und Ammoniak erzeugen; denn $HC_2N\,S_2 + 2\,HS = H_3N + 2\,CS_2$. Unter diesen Umständen werde also auch kein Schwefelwasserstoff bei der Erhitzung der Ueberschwefelblausäure bemerklich, wohl aber sei somit das SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak erklärt. — Die Bleiverbindung dieses Sulphids, ganz in gleicher Weise wie die des Xanthënsulphids dargestellt, bildet gelbe Flocken, nach dem Trocknen aber ein gelbbraunes Pulver, welches von Sauerstoffsäuren nicht angegriffen, wohl aber durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird; ihre Analyse lässt die Formel annehmen $PbH_4C_8N_6S_4 = PbS + H_4C_8N_6S_3$. Wendet man bei der Darstellung nicht sehr viel überschüssige Essigsäure an, so scheint eine oxydhaltige Verbindung zu entstehen, welche im Aeussern von der eben beschriebenen nicht verschieden ist; bei der Analyse ergab sich die Zusammensetzung nach der Formel $PbO + 3\,(PbS + H_4C_8N_6S_3)$.

Wird die Ueberschwefelblausäure etwa bis zu 170 oder 180° erhitzt, so bilden sich die nämlichen Zersetzungsproducte wie bei 160°; doch ist auch hier die Zersetzung nicht vollständig. Der in Wasser leicht lösliche Körper entsteht in etwas grösserer Menge, aber mit dem Phaiënsulphid ein neuer Körper, der sich von jenem durch Aetzammoniak abtrennen lässt, in welchem derselbe unlöslich ist; er wird wegen seiner schmutzig braunen Farbe *Xuthënsulphid* genannt und verhält sich mit den Auflösungsmit-

teln, wie die vorigen Sulphide, wie gesagt mit Ausnahme des Ammoniaks; von verdünnten Säuren wird er eben so wenig verändert, wie die beschriebenen Sulphide. Man fand seine Zusammensetzung so, dass dafür die Formel gelten könnte $H_7C_{10}N_9S_4$; auch hier setzt man als theoretische Formel $HS + H_6C_{10}N_9S_3$. Da man seine Bildung vom Phaiēnsulphid nicht ableiten kann, wird es als ein directes Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure angesehen und gesetzt $9\,HC_2NS_3 = H_7C_{10}N_9S_4 + 8\,CS_2 + 2\,HS + 5\,S$. Phaiēn- und Xuthēn-Sulphid bilden sich immer gleichzeitig, aber desto mehr vom ersten, je mehr sich die Temperatur an der Grenze von 160° hält; je näher an der Grenze von 180°, um so reichlicher tritt das andre vor.

Ausser diesen in Wasser unlöslichen neuen Producten zeigen sich noch einige auflösliche. War die Erhitzung der Ueberschwefelblausäure blos bis 160° getrieben worden, so erstarrt der wässrige Auszug des Rückstandes, nach dem Erkalten und der Abscheidung der unzersetzt gebliebenen Ueberschwefelblausäure, bei gehöriger Concentration zu einer Gallerte. — Hatte man aber die Temperatur auf 180° steigen lassen, so scheidet sich ein schwerlöslicher Körper mit der unzersetzt gebliebenen Ueberschwefelblausäure aus und kann davon durch Weingeist getrennt werden, kam jedoch in so geringer Menge zum Vorschein, dass er nicht untersucht werden konnte. Bei weiterem Abdampfen scheidet sich noch ein Theil dieses Productes aus. Ist die Flüssigkeit sehr stark concentrirt, so setzt sich beim Erkalten ein krystallinisches Pulver ab und endlich erstarrt die Flüssigkeit zu einer Gallerte. Diese beiden Producte werden durch α und β unterschieden; ihre Untersuchung hat aber keine scharfen Resultate geliefert. Der erste Körper α, durch nochmaliges Auflösen und Ausscheiden gereinigt, verhielt sich fast wie Ueberschwefelblausäure, so namentlich gegen die Metallsalze, auch beim Erhitzen. Bei der Analyse ward 3,33 bis 3,71 Wasserstoff, 23,72 bis 24,72 Kohlenstoff und 24,74 Schwefel erhalten. Nach dem niedrigsten Kohlenstoffgehalte wird die Formel $H_7C_8N_7S_3$ berechnet, wornach freilich Wasserstoff und Schwefel etwas zu gering sich ergeben, der Kohlenstoff aber um eben so viel zu hoch. Der Körper dürfte nun wohl ein Gemeng und zwar von einem Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und einem der Ueberschwefelblausäure sein. Sowie aber aus dem Melēnsulphide Xanthēnsulphid durch Abgabe von Schwefelkohlenstoff entstehe, so möchte das Xanthēnsulphid $H_4C_6N_4S_4$ in den gegebenen Temperaturen, wieder unter Bildung von Schwefelkohlenstoff, den Körper $H_4C_5N_4S_2$ erzeugen. Wäre nun dieses Sulphid im Körper α vorhanden, so könnte man meinen, es müsse ein Residuum bleiben $= H_7C_8N_7S_3 - H_4C_5N_4S_2 = H_3C_3C_3S$. Die Existenz des Körpers $H_4C_5N_4S_2$ glaubt Völckel durch einige der oben erwähnten ElementarAnalysen beweisen zu können, wozu noch komme, dass die erhaltene Bleiverbindung (mit 45,99% Blei) für dieselbe Formel spreche. Von dem Körper $H_3C_3N_3S$ ist nur insofern die Rede, als er ein Bestandtheil von α sein könnte.

Der Körper β ist, wie er nach obiger Angabe erhalten wird, gemengt mit Schwefelblausäure und ganz geringen Mengen von Ueberschwefelblausäure und SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak, welche nur schwierig entfernt werden können. Daraus und weil dieser Körper immer nur in geringer Menge erhalten ward, erklärt sich die Unvollkommenheit der angestellten Unter-

suchung. Bei der Analyse ward 3,58% Wasserstoff, 22,65% Kohlenstoff und 27,44% Schwefel erhalten und daraus die sehr complicirte Formel berechnet $H_{18}C_{20}N_{18}S_9$. Man darf wohl mit einiger Sicherheit annehmen, der Körper sei nicht einfach.

Ueber 180° sind die Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure nicht mehr so einfach wie die früheren und nicht mehr so scharf von einander zu trennen. In den Temperaturen über 170° bis etwa 200° tritt ausser Schwefelkohlenstoff manchmal eine Portion Schwefelwasserstoff auf. Der Rückstand ist zum Theil geschmolzen, sieht braun aus und enthält bei hinreichend langer Erhitzung keine Ueberschwefelblausänre mehr. Heisses Wasser löst einen Theil auf und färbt sich dabei bisweilen nicht, bisweilen gelblichbraun: beim Abkühlen schlägt sich darnach entweder ein weisser oder ein gefärbter Körper nieder; ausserdem aber finden sich in dem Wasser neben etwas SchwefelcyanWasserstoff theils in freiem Zustande, theils mit Ammoniak verbunden, noch andre Körper. Der in Wasser unlösliche Theil des Rückstandes giebt an eine dünne wässrige Auflösung von Aetzkali bei gewöhnlicher Temperatur wieder nur einen Theil ab; die Flüssigkeit ist gelbbraun gefärbt und wird auf Zusatz von Säuren gefällt: es scheiden sich gelbbraune voluminöse Flocken ab; bei der Siedhitze der dünnen Aetzkalilauge verschwindet dann das Uebrige, bis auf Schwefel, von welchem jedoch immer ein Theil in Auflösung übergeht und wohl die dunkelbraune Farbe der Flüssigkeit bestimmt. Um diesen Schwefel abzutrennen, schlägt man das Aufgelöste durch Säuren wieder nieder, wobei Schwefelwasserstoff entwickelt wird und digerirt oder kocht den weissen Niederschlag mit einer Auflösung von neutralem schwefligsaurem Natron; es bleibt dann eine voluminöse schmutziggraue Masse zurück. Dieser Körper, *Leucēnsulphid* genannt, bildet sich bei 225° aus der Ueberschwefelblausäure in viel grösserer Menge und soll daher später betrachtet werden. — Der in kalter Aetzkalilauge auflösliche Theil ist offenbar ein Gemeng und lässt sich durch Aetzammoniak wieder in zwei Theile zerlegen, welche jedoch beide ebenfalls keine bestimmten Körper sind; verschiedene Proben zeigten bei der Elementaranalyse ziemliche Verschiedenheit. Nach Völckel ist der in Aetzammoniak auflösliche Theil wahrscheinlich der Hauptsache nach Phaiēnsulphid, was aber durch etwas zu hohe Temperatur eine Verändrung erlitten hat; der in Aetzammoniak unlösliche Theil soll die grösste Aehnlichkeit mit dem Xuthēnsulphid haben, möchte aber ebenfalls durch stellenweis zu sehr gesteigerte Temperatur etwas verändert worden sein.

Der wässrige kochendheisse Auszug des Zersetzungsrückstandes, welchen die Ueberschwefelblausäure zwischen 180 und 200° liefert, giebt wie gesagt beim Erkalten einen Absatz von verschiedener Farbe, aber in so geringer Menge, dass er nicht weiter untersucht werden konnte. Die davon getrennte Flüssigkeit setzt bei starker Concentration ein weisses Pulver ab und die Mutterlauge davon liefert bei noch weiterem Abdampfen (bis fast zur Trockne) beim Erkalten eine Gallerte. Die Analyse der erstern Substanz hat Resultate gegeben, aus welchen Völckel die Formel $H_{20}C_{21}N_{20}S_6$ abzieht, welche Formel allerdings gerade nicht für die Einfachheit der Substanz spricht. Die Substanz ist ein weisses, nicht krystallinisches Pulver, was in Wasser ziemlich leicht, schwerer aber in Weingeist sich auflöst; ihre wäss-

rige Auflösung röthet Lakmus langsam, giebt mit Blei- und Silberauflösung weisse Niederschläge, mit Kupfersulphat einen gelblichweissen, mit Zinkauflösung gar keinen Niederschlag. Beim Erhitzen liefert die Substanz Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und einen graugelben Rückstand, der endlich unter Entwicklung von Cyan verschwindet. — Der die Gallerte bildende Körper (s. oben) stellt sich ebenfalls als weisses Pulver dar, was in Wasser und Weingeist leicht löslich ist, sonst aber mit dem vorigen Körper ziemlich übereinstimmt. Aus den Resultaten der Elementaranalyse berechnet Völckel die Formel $H_9C_{10}N_9S_3$. Bei Vergleichung mit dem oben mit β bezeichneten Zersetzungsproducte, was unter 180° erhalten worden war, zeigt sich, dass bei gleichem Verhältnisse zwischen den drei ersten Elementen die Menge des Schwefels zu denselben nur $^2/_3$ beträgt; dort hat man $H_{18}C_{20}N_{18}S_9$, hier (durch Verdoppelung der obigen Formel!) $H_{18}C_{20}N_{18}S_6$; es könnte also dieser Körper aus jenem durch eine simple Austreibung von Schwefel in der erhöhten Temperatur sich gebildet haben, oder der erste eine Verbindung von $H_9C_{10}N_9S_6$ und $H_9C_{10}N_9S_3$ sein, so dass also ein gleiches Radical beiden Verbindungen unterläge.

Wird die Ueberschwefelblausäure rasch bis 225° erhitzt (rasch, damit so wenig als möglich Phaien- und Xuthen-Sulphid entstehe, woraus neue Zersetzungsproducte sich bilden möchten!), so ist der Hergang in allen Stücken, wie bei der Erhitzung blos bis 200°, nur bildet sich das *Leucensulphid* in grösserer Menge, dessen Isolirung und Reinigung oben schon angegeben ward. Dasselbe hat graulichweisse Farbe, ist völlig unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, dagegen auflöslich in heisser Aetzkalilauge, mit bräunlicher Farbe. Bei raschem Erhitzen zeigt es das gleiche Verhalten wie die früher sich bildenden Sulphide. Von verdünnten Säuren wird es nicht zersetzt und geht nur schwierig Verbindungen ein; aus letzterem Grunde konnte das Aequivalent bis jetzt nicht bestimmt werden. Aus den Resultaten der angestellten Elementaranalysen berechnet Völckel die Formel $H_5C_6N_5S_2$, wofür er auch die rationelle setzt: $HS + H_4C_6N_5S$.

Auch dieser bei 225° erhaltene Zersetzungsrückstand giebt an Wasser einen auflöslichen Theil ab und darin findet sich wie in den bei niedern Temperaturen gebildeten Zersetzungsrückständen ein Körper eigenthümlicher Art, aber doch jenen frühern nahetretend. Die Elementaranalyse führt Völckel zu der, wie er selbst bemerkt, wenig wahrscheinlichen Formel $H_{27}C_{28}N_{27}S_8$; sie ist wenig wahrscheinlich an und für sich und im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen; besser passt mit letzteren $H_{30}C_{32}N_{30}S_9$. Völckel meint, alle die besondern Körper, welche in den wässrigen Auszügen der Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure bei den verschiedenen Temperaturen sich vorfinden, deren Zusammensetzung aber nirgends sicher genug zu ermitteln war, lassen sich auf zwei Reihen zurückführen; zu der einen gehöre der hypothetische Körper $H_3C_3N_3S$ oder $H_6C_6N_6S_2$, in der andern sei das Verhältniss des Kohlenstoffs etwas grösser, nähere sich dem ersten immer mehr und mehr und gehe endlich in dasselbe über.

Die in höhern Temperaturen als 225° entstehenden Producten aus der Ueberschwefelblausäure bilden sich auch bei gleichen Temperaturen aus dem schwefelblausauren Ammoniak. Hauptsächlich wird das Endglied aller

dieser Körper, das *Poliēn* (so genannt, weil es gleichsam den Pol bilde), hervorgehoben, dessen Formel früher $H_4C_4N_4$, später aber $H_6C_6N_6$ angegeben worden ist. Wegen dieses Zusammenhangs soll sogleich übergegangen werden auf

die *Zersetzungsproducte*, welche das *SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak* in erhöhten Temperaturen liefert.

Dieselben sind zwar oben schon im Allgemeinen aufgezählt worden: hier mögen dieselben wegen verschiedener nicht unwichtiger Beziehungen etwas genauer betrachtet werden. Die rohe Formel des SchwefelcyanWasserstoffAmmoniaks ($H_4C_2N_2S_2$) zeigt eine gleiche Gestalt wie die des Harnstoffs oder des cyansauren Ammoniaks ($H_4C_2N_2O_2$) mit der einzigen Ausnahme der verschiedenen Combustoren: man konnte also auf die Vermuthung kommen, es möchten in beiderlei Körpern, dem schwefel- und dem sauerstoffhaltigen, analoge Zersetzungsvorgänge zum Vorschein kommen, welche so zu sagen einander supplirten, so dass also ein Theil des Vorganges bei der Veränderung des einen, auf den gleichwerthigen, aber unverständlichen Theil bei der Verändrung des andern einiges Licht werfen dürften. Zu einer solchen Vermuthung war man nun allerdings nicht berechtigt, da die Anziehungen des Sauerstoffs und des Schwefels zu den andern Elementen oder deren nächsten Verbindungen allzu verschieden sind: die ausgeführten Untersuchungen haben wirklich auch ganz abweichende Erfolge gehabt. Auch hier hat Liebig den Anfang gemacht und hat fast keinen andern Nachfolger gehabt als Völckel.

Liebig benutzte, da die Darstellung des SchwefelcyanWasserstoff-Ammoniaks nach der von ihm angegebenen Methode ziemlich umständlich (und kostbar) ist, bequemer und doch wie es schien mit berechtigter Aussicht auf gleichen Erfolg, ein Gemeng von SchwefelcyanKalium und der doppelten Menge von Salmiak (d. h. 1 Aequiv. mit fast 4 Aequiv. des letztern). Die angewandte Hitze reichte noch nicht hin, den überschüssigen Salmiak zu verflüchtigen; genauer ward, wie es scheint, die Temperatur nicht bestimmt. Schon wenige Grade über 100° soll eine Verändrung sich zeigen. Es entwickelte sich zuerst viel Ammoniak, später sehr viel Schwefelkohlenstoff, ferner bildet sich SchwefelwasserstoffAmmoniak und eine Partie Krystalle der Verbindung von SchwefelwasserstoffAmmoniak mit Schwefelkohlenstoff. Der Rückstand sieht graulich aus und giebt an Wasser Chlorkalium und unveränderten Salmiak ab, während ein weisses oder grauliches Pulver zurückbleibt, bisweilen mit Schwefel gemengt, welcher leicht durch Schlämmung abgetrennt werden kann. Dieses Pulver wird Melam genannt; es ist unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether und ausgezeichnet durch die verschiedene Zersetzbarkeit durch verschiedene Reagentien. Seine Zusammensetzung fand Liebig

aus H	4,03	4,86	also Aequiv.	9	9	3,83
- C	30,42	30,55		12	72	30,64
- N	65,55	65,59		11	154	65,53
	100				235	100,00

Seine Bildung wird so vorgestellt, dass $9\,H_3NHS + C_2NS$ geben $H_9C_{12}N_{11} + 6\,CS_2 + 6\,H_3NHS + H_3N$.

Bei einer Temperatur, welche wenig höher liegt, als bei welcher das Melam darzustellen ist, entwickelt sich Ammoniak und Mellon bleibt zurück; denn $H_9C_{12}N_{11} = 3HN + C_{12}N_8$ oder $2C_6N_4$; nach den neuern Annahmen Liebigs von der Zusammensetzung des Mellons könnte man nur *Hydro*mellon und Ammoniak vermuthen, also $1^1/_2 H_9C_{12}O_{11} = H_3C_{18}N_{13} + 3^1/_2 H_3N$. Wegen dieser leichten Veränderlichkeit ist das Melam auch sehr schwer rein von Mellon zu erhalten; diess gelingt jedoch so, dass man das Melam mit mässig concentrirter Kalilauge kochend zusammenbringt; es erfolgt Auflösung, aber noch ehe alles Melam verschwunden ist, filtrirt man und lässt abkühlen; der grösste Theil des Melams zersetzt sich zwar hierbei, ein Theil krystallisirt aber in weissen, schweren Körnern.

Verbindungsfähig scheint das Melam nicht zu sein. Es verschwindet zwar in Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., aber beim Erkalten krystallisirt Cyanursäure aus, und bei der Salpetersäure findet sich Ammoniak; hierbei muss Wasser mit zersetzt werden, denn $2H_3C_6N_3O_6 + 5H_3N = H_9C_{12}N_{11} + 12HO$. In andern Säuren verschwindet das Melam ebenfalls nur unter Veränderung: es entsteht *Melamin*, $H_6C_6N_6$, auch *Ammelin*, $H_5C_6N_5O_2$, und *Ammelid*, $H_9C_{12}N_9O_6$. Auch mit Schwefelsäure bildet sich das Ammelin. Mit schmelzendem Aetzkali erzeugt sich cyansaures Kali und Ammoniak, natürlich unter Zersetzung von Wasser, denn $6C_2NO + 5H_3N = H_9C_{12}N_{11} + 6HO$. Mit Aetzkalilösung aber gekocht verwandelt sich das Melam allmälig in Melamin und Ammelin um (der erste Körper krystallisirt beim Erkalten aus, letzter bleibt in Auflösung); demnach $H_6C_6N_6 + H_5C_6N_5O_2 = H_9C_{12}N_{11} + 2HO$.

Was diese Verändrungsproducte des Melams betrifft, so ist etwa Folgendes darüber mitgetheilt.

Zur Darstellung des Melamins scheint die Auflösung des rohen Melams in dünner Kalilauge (1 Aetzkali auf 24 bis 30 Wasser) am bequemsten zu sein. Man wendet Siedhitze an; die nach langem Kochen erhaltene milchige Flüssigkeit wird filtrirt und so weit eingedampft, dass sich kleine, glänzende Blättchen auszuscheiden anfangen; beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt dann das Melamin, was durch Umkrystallisiren zu reinigen ist.

Das *Melamin*, $H_6C_6N_6$ (neuerlich auch *Cyanuramid*, *Cyanuramin* genannt) krystallisirt in grossen, farblosen, glasglänzenden Octaëdern mit rhombischer Basis, ist in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem Wasser löslich, nicht in Aether und Weingeist, decrepitirt wegen mechanisch zurückgehaltenem Wasser bei gelinder Erhitzung, und schmilzt zu einer klaren, beim Abkühlen krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit: es verträgt ziemlich starke Hitze ohne Zersetzung, wird aber doch endlich zu Ammoniak und einem gelben Körper zersetzt, der in noch höherer Temperatur in Stickgas und Cyangas zerfällt. Mit Kalium erhitzt entwickelt das Melamin unter Feuererscheinung Ammoniak und es bleibt *MellonKalium* zurück (nach der neuern Annahme Liebig's gäben 3 Ka mit 3 Melamin: $K_3C_{18}N_{13}$, 3 H, $5H_3N$); mit Aetzkali aber erhitzt, liefert es cyanursaures Kali, und nur bei Ueberschuss von Melamin MellonKalium. Liebig giebt als Bestandtheile an: H 4,87, C 28,46, N 66,67 und setzt als Formel $H_6C_6N_6$. Dieses Resultat ist später vielfach bestätigt worden. Die Bildung von Cyanursäure unter Ausscheidung von Ammoniak hat die Ansicht veran-

lasst, das Melamin sei ein Amid der Cyanursäure, und daher *Cyanuramid* zu nennen. Wegen der schwach basischen Eigenschaft des Körpers ist der Name auch in *Cyanuramin* verändert worden. Wegen vollständiger Abwesenheit des Sauerstoffs müsste es eigentlich *Nitril* genannt werden.

Das Melamin hat also die Eigenschaft einer Basis, jedoch nicht von grosser Stärke; es reagirt nicht auf Pflanzenfarben; durch einige Säuren wird es vollständig verändert, indessen soll Ammoniak in der Wärme aus seinen Salzen dadurch ausgetrieben werden können, und seine concentrirte Auflösung Niederschläge in Auflösungen von Zink, Kupfer, Eisen und Mangan erzeugen, und zwar, wie es scheint, gleich wie das Ammoniak, nur unter Bildung von Doppelsalzen; daher die genannten Metalle auch niemals vollständig sich ausfällen lassen. Die untersuchten oder dargestellten Salze sind folgende.

Das *schwefelsaure Melamin* wird durch Vermischung von verdünnter Schwefelsäure mit einer warmen gesättigten Auflösung von Melamin, beim Erkalten in feinen, in Wasser schwerlöslichen Nadeln gewonnen.

Das *salpetersaure Melamin* entsteht auf die nämliche Weise; es krystallisirt in langen, biegsamen Nadeln, welche sich so häufig bilden, dass die Flüssigkeit zu einer Masse gesteht; an der Luft ist das Salz unveränderlich. Kocht man das Melamin einige Zeit lang mit concentrirter Salpetersäure, so entsteht Cyanursäure; erhitzt man aber nur so lange, bis das Melamin verschwunden ist, so hat es sich in Ammelid umgewandelt.

Mit *salpetersaurem Silber* giebt eine warme Auflösung von Melamin einen weissen, krystallinischen, beim Erkalten sich noch vermehrenden Niederschlag, der in kochendem Wasser auflöslich und daraus umkrystallisirbar ist; es besteht aus $AgO + NO_5 + H_6C_6N_6$.

Phosphorsaures Melamin, auf gleiche Weise wie das Nitrat und Sulphat dargestellt, setzt sich beim Erkalten der Flüssigkeit in Nadeln ab, welche zu concentrischen Massen verwebt sind.

Oxalsaures Melamin ist in kaltem Wasser sehr schwer auflöslich und schiesst daher leicht an. Es enthält gleiche Aequiv. Melamin, Säure und Wasser.

Ameisensaures ist wie das *essigsaure Melamin* in Wasser leicht löslich; beide sind krystallisirbar, das letzte in breiten, langen, quadratischen Blättern, welche biegsam sind und bei 100° etwas Säure verlieren. —

Ammelin wird bei der Darstellung des Melamins bei Einwirkung von Aetzkalilösung auch Melam erhalten: es ist in der alkalischen Mutterlauge enthalten und wird daraus durch Essigsäure (oder kohlensaures oder Chlorwasserstoff-Ammoniak) präcipitirt. Dieses rohe Ammelin wird in Salpetersäure gelöst und aus der Auflösung des krystallisirten Salzes durch Ammoniak niedergeschlagen. Das Ammelin wird auch bei Auflösung des Melams in Salzsäure erhalten, aus welcher Solution es durch Ammoniak niederzuschlagen ist.

So erhält man eine in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche, krystallinische Masse von rein weisser Farbe.

Beim Erhitzen erhält man ein krystallinisches Sublimat, Ammoniak und einen gelben, bei weiterem Erhitzen in Stickstoff und Cyan zerfallenden Rückstand. Mit Aetzkali in trocknem Zustande erhitzt, entweichen unter

Aufblähen Wasser und Ammoniak, und es bleibt bei hinreichendem Ammelin neutrales cyansaures Kali zurück. Liebig fand das Ammelin zusammengesetzt aus H 3,97, C 28,63 N 55,26 O 12,14, woraus Er die Formel $H_5C_6N_5O_2$ ableitet (man könnte das Ammelin als ein Amid von Cyanursäure vorstellen, nämlich $= 2\,H_3N + HC_6N_3O_4 - 2\,HO$).

Das Ammelin hat basische Eigenschaften, aber in noch schwächerem Grade als das Melamin; es reagirt ebenso wenig, wie dieses, auf die Pflanzenpigmente; Ammoniak wird dadurch *nicht* ausgetrieben, mit einigen Metallsalzen werden Verbindungen, die man Doppelsalze nennt, damit gebildet; die einfachen Verbindungen mit Säuren, welche für neutral gelten, lösen sich in reinem Wasser nicht auf, sondern werden dadurch zum Theil zersetzt, indem sich Ammelin ausscheidet; man muss also, um eine vollständige Lösung zu erhalten, etwas von der Säure noch zusetzen. Es ist auch von nadelförmigen Krystallen gesprochen worden, welche aus Kali und Ammelin bestehen sollen.

Das *salpetersaure Ammelin* erhält man, wenn die Auflösung des Ammelins in verdünnter Salpetersäure zur Krystallisation abgedampft wird, in langen, farblosen Prismen mit quadratischer Basis. Das Salz verändert sich im Kochen mit freier, selbst sehr concentrirter Säure nicht, wird aber, für sich erhitzt, unter Ausgabe von Salpetersäure und den Zersetzungsproducten von salpetersaurem Ammoniak, in *Ammelid* umgewandelt. Das Salz ist aus gleichen Aequiv. Ammelin, Wasser und Säure zusammengesetzt.

Mit *salpetersaurem Silber* verhält sich das Ammelin wie das ihm sehr ähnliche Melamin. Man gewinnt nämlich eine Verbindung von Ammelin mit Silbernitrat zu gleichen Aequiv., wenn man das salpetersaure Ammelin mit dem Silbernitrat mengt; sogleich scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, aus dessen Analyse sich das Aequiv. des Ammelins zu 128,6 ergeben hat. —

Das *Ammelid* entsteht durch Schmelzen des salpetersauren Ammelins, durch Auflösung des Melamins in heisser Salpetersäure, auch wenn man Melam oder Ammelin in concentrirter Schwefelsäure auflöst, und zur Flüssigkeit Weingeist hinzufügt.

Auf die letzte Weise dargestellt, ist das Ammelid dem Ammelin im Aeussern sehr ähnlich; giebt auch gleich diesem beim Zusammenschmelzen mit Aetzkali cyansaures Kali und Ammoniak; verbindet sich auch mit den Säuren und giebt beim Erkalten der warmen Auflösungen krystallisirende Verbindungen; allein diese sowohl als die Auflösungen werden durch Weingeist gänzlich zersetzt, indem das Ammelid sich vollständig niederschlägt. Beim Erhitzen des Ammelids erhält man auch als Rückstand Mellon. Liebig hat es zusammengesetzt befunden aus

H 3,58	C 27,60	N 47,94	O 20,88
3,64	27,57	47,88	20,91

nach der vom Ihm aufgestellten Formel $H_9C_{12}N_9O_6$ würden die Procente sich berechnen für

H 3,53	C 28,24	N 49,41	O 18,82.

Dass hier noch ein Fehler aufzusuchen ist, liegt am Tage. Mit dieser Formel giebt man die Entstehung des Ammelids aus Ammelin an: $2H_5C_6N_5O_2$

$+ 2HO = H_9C_{12}N_9O_6 + H_3N$; aus Melamin: $2H_6C_6N_6 + 6HO = H_9C_{12}N_9O_6 + 3HN$; aus Melam: $H_9C_{12}N_{11} + 6HO = H_9C_{12}N_9O_6 + 2H_3N$; die Bildung von Cyansäure und Ammoniak aus Ammelid wäre vorzustellen: $H_9C_{12}N_9O_6 = 3H_3N + 6C_2NO$.

Aus späteren Untersuchungen von Knapp hat sich ergeben, dass bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf das s. g. Melam unter Entwicklung von etwas salpetriger Säure sich zuerst Ammoniak und Ammelid bilden, welche beide Körper mit Salpetersäure in Verbindung treten; dass aber bei stärkerer Einwirkung der Salpetersäure auf das Melam später Cyanursäure entsteht; ferner dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf das Melam sich gleichfalls Cyanursäure bilden kann (man löst zu diesem Ende Melam in concentrirter Schwefelsäure bis zur Sättigung auf, verdünnt die Lösung mit Wasser und kocht: beim Abkühlen kann die Säure auskrystallisiren). — Das Ammelid fand Knapp verbindbar mit Silberoxyd, welche Verbindung bei Vermischung lauwarmer Lösungen von salpetersaurem Ammelid und von Silbersolution entsteht; der Niederschlag bestand aus $2AgO + H_7C_{12}N_9O_4$. Hiernach wären im Liebigschen Ammelid 2 Aequiv. HO anzunehmen. Bemerkenswerth ist die Verbindungsfähigkeit des Ammelids mit Basen, wie mit Kali und mit Silberoxyd! Die Silberverbindung ist ganz weiss, schwärzt sich im Tageslichte, löst sich in Wasser gar nicht, wohl aber in Salpetersäure und wird durch Ammoniak daraus wieder niedergeschlagen. Aus der salpetersauren Auflösung schiessen beim Abdampfen farblose Blätter oder dünne Tafeln an, welche aus Silbernitrat und Ammelidhydrat bestehen; Wasser zieht daraus das Silbersalz aus und es bleibt das Ammelidhydrat zurück.

Hinsichtlich der Verändrung des SchwefelcyanWasserstoff Ammoniaks in der Wärme hat Völckel etwas abweichende Resultate von denen Liebigs erhalten, freilich auch unter etwas abweichenden äussern Verhältnissen. Völckel ist nämlich von der Idee geleitet worden, dass bei Benutzung eines Gemenges von SchwefelcyanKalium und Salmiak der Process unnöthiger Weise complicirt werde, und dass es jeden Falles einfacher sei, das reine SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak anzuwenden. Da nun das letzte Salz, wie oben angegeben, äusserst leicht aus SchwefelcyanKalium und Salmiak oder noch besser schwefelsaurem Ammoniak sich darstellen lässt, so ist man auch nicht hinsichtlich der hinreichenden Massen in Verlegenheit und es lässt sich noch ausserdem die gleichmässigere Einwirkung der Hitze auf das Salz voraussehen und möglich machen.

Nach Völckel, dem man das Verdienst zugestehen muss, durch den Gebrauch des Thermometers einige der Wissenschaft unangemessene Unbestimmtheiten vermieden zu haben, lässt sich das SchwefelcyanWasserstoff-Ammoniak bis 170° erhitzen, ohne sich zu verändern; es schmilzt blos. Erst bei 205° bemerkt man den Anfang der Zersetzung: unter schwachem Kochen entwickelt sich SchwefelKohlenstoff, Ammoniak u. a. m. Die Zersetzung hört jedoch nach einiger Zeit bei dieser Temperatur ganz auf und tritt erst mit Erhöhung derselben wieder ein, ist aber selbst bei 250° nur unvollständig. Das Salz bleibt hierbei immer flüssig und nimmt nur eine braune Farbe an. Einiger Maassen vollständig ist die Zersetzung erst bei 260 bis 270°;

anfangs ist die Gasentwicklung heftig und stürmisch und dauert längere Zeit fort. Flüchtige Producte sind Ammoniak, rein und in Verbindung mit Schwefel- und mit Cyan-Wasserstoff, dann SchwefelKohlenstoff und Schwefelcyan, das erste frei, aber auch wie das letzte in Verbindung mit Schwefelwasserstoff Ammoniak. Vorgeschlagenes Wasser färbt sich erst gelb, später schön roth durch Einwirkung der Luft. Entwickelt sich kein Gas mehr, so besteht der Rückstand in der Retorte, der beim Erkalten erstarrt, grossen Theils aus unzersetzt gebliebenem SchwefelcyanAmmonium; ausserdem finden sich dabei vier durch ihre verschiedene Auflöslichkeit in Wasser unterschiedene Körper, von denen jedoch der schwerlöslichste als ein Gemeng erkannt ward; durch Behandlung mit kleinen Mengen von Wasser konnte dasselbe in einen gelben und in einen weissen Körper zerlegt werden, welche beide Körper aber nicht rein genug sich gewinnen liessen, um bestimmte Formeln für sie aufstellen zu können.

Beide Körper zeigten ziemlich nahe gleiche procentische Zusammensetzung, nämlich

der gelbe	H 3,81	C 28,77	N 62,74	S 4,68
der weisse	4,49	27,93	63,80	3,78

wornach die Formeln berechnet werden $H_{26}C_{33}N_{31}S_2$ und $H_{40}C_{41}N_{40}S_2$ und

daraus die Procente:	3,77	28,70	62,90	4,63
und	4,55	28,02	63,78	3,65

Nach dieser Berechnung nimmt Völckel an, dass namentlich der weisse Körper „ein Gemeng von dem Endgliede $H_4C_4N_4$ und einer andern Schwefelverbindung sei, welche bei steigender Temperatur ebenfalls in das Endglied $H_4C_4N_4$ übergeht; *denn* (?) wenn wir von der Formel $H_{40}C_{41}N_{40}S_2$ 1 Aequiv. Schwefelkohlenstoff abziehn, so erhalten wir $H_{40}C_{40}N_{40} = 10\,H_4C_4N_4$".

Der nächst schwerstlösliche Körper ward durch wiederholtes Auflösen in heissem Wasser gereinigt, er setzt sich beim Abkühlen der Auflösung, so wie beim Abdampfen der Mutterlauge als ein weisses, nicht krystallinisches Pulver ab, was beim Erhitzen schmilzt, „sich aber unmittelbar darauf unter Entwicklung von Schwefel, Schwefelammonium, Ammoniak in einen graugelben Körper zersetzt, der in der Glühhitze verschwindet". Die wässrige Auflösung röthet Lakmus und giebt mit Silberauflösung einen weissen in Säuren löslichen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit Kupfersulphat einen grünlichweissen Niederschlag, mit Zinksulphat erst nach einiger Zeit weisse, in verdünnten Säuren wieder verschwindende Flocken. Bleiauflösungen bleiben aber damit unverändert. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers gab 4,41, 4,35% Wasserstoff, 24,94, 24,86% Kohlenstoff und 13,39% Schwefel; Völckel berechnet daraus die Formel $H_{10}C_{10}N_{10}S_2$, welche er umsetzt in $HS + H_9C_{10}N_{10}S$ und nennt den Körper wegen seiner weissen Farbe *Alphēnsulphid.*

Der nächste Körper zeigt mit dem eben beschriebenen „die grösste Aehnlichkeit" und es wird daher durch Versetzung der Buchstaben der Name *Phalēnsulphid* für ihn gebildet. Die Analyse ergab 4,40, 4,33% Wasserstoff, 25,40, 25,37% Kohlenstoff und 11,47% Schwefel; Völckel leitet daraus die Formel $H_{12}C_{12}N_{12}S_2$ ab und setzt dieselbe um in $HS + H_{11}C_{12}N_{12}S$. — Der letzte Körper, der auflöslichste, ist ebenfalls ein kry-

stallinisches Pulver und verhält sich den übrigen sehr ähnlich, giebt auch in seiner wässrigen Auflösung die nämlichen Reactionen, nur dass Zinksolution dadurch nicht getrübt wird. Seine Zusammensetzung zeigt ein einfaches Verhältniss zu den vorigen Körpern; die Analyse ergab 4,45, 4,58% Wasserstoff, 25,85, 25,75% Kohlenstoff und 10,15% Schwefel; die daraus abgeleitete Formel ist $H_{14}C_{14}N_{14}S_2$, welche auch wieder in HS + $H_{13}C_{14}N_{14}S$ umgesetzt wird. Dieses nahe Verhältniss gab Veranlassung zur Namenbildung: der Körper ward nämlich *Phelēnsulphid* genannt.

Es scheint nicht nöthig zu sein, die weiteren Betrachtungen, welche Völckel über diese Versuche und Erfahrungen anstellt, wiederzugeben: man muss wenigstens abwarten, ob von andern Händen eine Bestätigung der letztern erfolgen werde. Nur der Schluss der Betrachtungen mag hier noch angeführt werden und zwar mit den eigenen Worten Völckel's (a. a. O. Seite 366): „Das SchwefelcyanAmmonium zerlegt sich in einer Temperatur von 260 bis 270°, wie beinahe alle Ammoniaksalze in höhern Temperaturen zuerst in die beiden Theile, HSCyS und H_3N, welches letzteres entweicht (doch wohl blos zum Theil!). Die Schwefelblausäure setzt sich nun, sobald sie frei wird, zum Theil wieder um in Ueberschwefelblausäure und Blausäure, letztere verbindet sich mit einem Theil Ammoniak zu CyanAmmonium. Die Ueberblausäure erleidet nun zwei verschiedene Zersetzungen; sie zerlegt sich

1) unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff, Schwefel und SchwefelWasserstoff in den gelben Körper (welcher mit dem Körper $H_{40}C_{41}N_{40}S_2$ vorkommt); der SchwefelWasserstoff verbindet sich mit einem Theil Ammoniak zu SchwefelAmmonium, dieses letztere wieder zum Theil mit Schwefelkohlenstoff zu AmmoniumSulphoCarbonat; der überschüssige Schwefelkohlenstoff und Schwefel entweichen, nur letzteres bleibt zum Theil im Rückstand;

2) unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff und Schwefel in die Körpergruppe des Alphēnsulphids. Ein andrer Theil der Schwefelblausäure setzt sich unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff in den weissen Körper um (für welchen Völckel die Formel $H_{40}C_{41}N_{40}S_2$ aufstellt) um. Ein Theil SchwefelcyanAmmonium verflüchtigt sich unzersetzt (oder regenerirt sich wie der Harnstoff aus seinen eigenen Zersetzungsproducten?), ein grösserer Theil bleibt unzersetzt im Rückstande.“

„Steigert man die Temperatur, der man das SchwefelcyanAmmonium aussetzt, nach und nach bis auf 300°, so wird die Zersetzung, wenn die Erhitzung anhaltend war, viel vollständiger; die anfangs flüssige Masse wird nach und nach immer consistenter, doch wird selbst bei dieser Temperatur nicht alles Schwefelcyanammonium zersetzt.“ Der hier sich ergebende Rückstand wird wie der bei 260 bis 270° erhaltene mit kaltem und wenig kochendem Wasser ausgezogen. Die erhaltenen Auszüge enthalten ausser den obigen Körpern noch einen, welcher mit dem Phelensulphid zusammen vorkommt und davon durch Weingeist geschieden wird, in welchem es sich schwer auflöst. Dieser Körper, beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung in kleinen farblosen Krystallen anschiessend, wird *Argēnsulphid* genannt (nach der Farbe), verhält sich ziemlich wie die oben beschriebenen Körper; die wässrige Auflösung giebt mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid

gleiche Niederschläge, mit Kupfer- und Blei-Auflösung aber keinen. Die Zusammensetzung wird durch die Formel $H_{16}C_{16}N_{16}S_2$ vorgestellt; denn die Analyse ergab 4,62 4,53% Wasserstoff, 25,84 25,97% Kohlenstoff und 8,78% Schwefel, die Rechnung: H 4,35 C 26,09 N 60,86 S 8,70. Die Formel wird umgewandelt in HS + $H_{15}C_{16}N_{16}S$.

Diese vier Körper, welche das gemeinschaftliche Radical $H_xC_xN_x$ oder $H_{x-1}C_xN_x$ (je nachdem man 2 oder 1 Äquiv. Schwefel damit in Verbindung annimmt) enthalten, kommen bei verschiedenen Darstellungen in ungleicher Menge vor, manchmal fehlt sogar das erste Glied, das Argensulphid; sie gehen nämlich nach und nach in einander über, bloss unter Abscheidung von Schwefel: denn

$$6\,H_{10}C_{10}N_{10}S_2 = 5\,H_{12}C_{12}N_{12}S_2 + 2\,S$$
$$7\,H_{10}C_{10}N_{10}S_2 = 5\,H_{14}C_{14}N_{14}S_2 + 4\,S$$
$$8\,H_{10}C_{10}N_{10}S_2 = 5\,H_{16}C_{16}N_{16}S_2 + 6\,S$$
$$7\,H_{12}C_{12}N_{12}S_2 = 6\,H_{14}C_{14}N_{14}S_2 + 2\,S$$
$$8\,H_{12}C_{12}N_{12}S_2 = 6\,H_{16}C_{16}N_{16}S_2 + 4\,S$$
$$8\,H_{14}C_{14}N_{14}S_2 = 7\,H_{16}C_{16}N_{16}S_2 + 2\,S;$$

in wie weit alle diese Fälle möglich sind, ist unbekannt.

Der Rückstand, welchen das SchwefelcyanAmmonium bei 300° liefert, löst sich in einer kleinen Portion kochenden Wassers nicht vollständig auf; es sind in das Wasser nur die schwefelhaltigen Körper, wie sie schon beschrieben worden sind, übergegangen, das Ungelöste ist schwefelfrei. Mit grossen Mengen kochenden Wassers behandelt liefert dasselbe farblose Flüssigkeiten, von welchen die ersten einen weissen voluminösen Körper absetzen, der dem Gewichte nach nur wenig beträgt und daher auch nur unvollständig untersucht werden konnte; nach der Bestimmung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs berechnet Völckel die Formel $H_{20}C_{24}N_{25}$, hält die Substanz aber selbst für keine einfache. Aus der zweiten und dritten Abkochung scheidet sich beim Erkalten ein beinahe weisses Pulver ab; diess ist der nämliche Körper, welcher als das Endproduct der Zersetzung der Ueberschwefelblausäure aufgeführt (s. S. 47) und mit dem Namen *Poliën* belegt worden ist. Die jetzt übrige Masse oder auch der rohe Rückstand giebt mit einer kleinen Menge verdünnter Salzsäure gekocht an dieselbe nur eine geringe Menge eines Körpers ab, welcher durch Ammoniak gefällt weisse Farbe besitzt. Ebenso mit verdünnter Auflösung von Aetzkali behandelt, liefert derselbe eine Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren eine ebenfalls nur geringe Menge eines gelben Körpers niedergeschlagen wird. Beide Körper zeigten sich in so geringer Menge, dass an eine genaue Untersuchung derselben nicht zu denken war. „Nach dieser Behandlung besitzt das Poliën eine gelblichweisse Farbe; diese Farbe ist ihm nicht eigenthümlich, im reinen Zustande ist es vollkommen weiss, sie rührt von einem fremden Körper her, der jedoch in so geringer Menge vorhanden ist, dass er keinen Einfluss auf die Analyse ausübt. In ganz reinem Zustande erhält man das Poliën, wenn man das gelblichweisse mit einer grossen Menge Wasser kocht; beim Erkalten und Abdampfen der Lösung scheidet es sich als ein weisser pulverförmiger Körper aus.“ So erhält man davon wegen Schwerlöslichkeit nur geringe Mengen.

In einer Temperatur von 310 bis 320° war die Zersetzung des SchwefelcyanWasserstoffAmmoniaks nach einiger Zeit so vollständig, dass nur wenig davon unzersetzt sich noch vorfindet; dasselbe würde wahrscheinlich bei etwas längerer Erhitzung völlig verschwunden sein. Die flüchtigen Producte sind die nämlichen, wie die in niederen Temperaturen erhaltenen. Die anfangs flüssige Masse in der Retorte wird nach und nach dickflüssig, teigartig, zuletzt fest und besitzt graulich gelblichweisse Farbe. Sie besteht der Hauptsache nach aus Poliēn, die schwefelhaltigen Körper sind zwar auch noch zu finden, von Argēnsulphid aber nur ganz geringe Mengen. Da nun keine andern Zersetzungsproducte aufgefunden wurden, so nimmt Völckel an, die schwefelhaltigen Körper seien in Poliēn durch blosse Abgabe von Schwefel übergegangen, in ähnlicher Weise wie die Schwefelblausäure unter gewissen Verhältnissen in Cyanwasserstoff und Schwefel sich verwandelt, nämlich in geschwefelte Schwefelblausäure, d. i. in Ueberschwefelblausäure.

Durch diese Untersuchungen scheint erwiesen zu sein, dass ein und der nämliche Körper, das Poliēn, das Endglied zweier Reihen von Zersetzungen ist, derjenigen der s. g. Ueberschwefelblausäure, von deren Gliedern einige isolirte und genauer untersuchte die Namen Melēn-, Xanthēn-, Phaiēn-, Xuthēn-, Leucēn-Sulphid erhalten haben und der zweiten des SchwefelcyanWasserstoffAmmoniaks, in welchem Alphēn-, Phalēn-, Phelēn-, Argēn-Sulphid vorkommen. Ferner ist wohl der Beachtung werth, dass in der ersten Zersetzungsreihe die gleichzeitig entstehenden Producte zahlreicher sind, als in der zweiten Reihe und ebenso darf man gewiss nicht übersehen, dass das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Stickstoff in der Ueberschwefelblausäure = 2 : 1 durch eine Menge Zwischenglieder endlich in 1 : 1 übergeht, während das letztere, = 1 : 1, im SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak von allen Anfang bestehend, sich auch in Zwischengliedern erhält.

Das Poliēn erschien sonach von hinreichender Wichtigkeit, um ein genaues Studium zu erfordern.

Die Analysen lieferten 4,79, 4,83, 4,70% Wasserstoff und 28,26, 28,48, 28,24% Kohlenstoff; da der Verlust für Stickstoff zu nehmen ist, so bestände das Poliēn aus gleichen Aequivalenten; denn darnach würde es enthalten 4,76% Wasserstoff, 28,56% Kohlenstoff und 66.68% Stickstoff. Das Poliēn bläht sich beim Erhitzen durch Entwicklung von Ammoniak auf und verwandelt sich erst in einen graulichweissen Körper, der in der Glühhitze verschwindet. In Weingeist und Aether ist es völlig unlöslich; von verdünnten Säuren wird es nicht verändert; concentrirte Aetzkalisolution löst in der Siedhitze leicht auf; nach einiger Zeit entwickelt sich Ammoniak. Gegen Säuren verhält sich das Poliēn wie eine Basis, es verbindet sich zwar mit ihnen, aber nicht mit grosser Kraft, denn Wasser entzieht dem Poliēn fast die ganze Säure, nur ein Theil der letztern bleibt zurück, der nur durch Alkalien entfernt werden kann. Diese Eigenschaft des Poliēns hat Völckel benutzt, um das Aequiv. desselben zu bestimmen: es ward nämlich die Gewichtszunahme bestimmt, welche das Poliēn in trocknem Chlorwasserstoffgase erleidet; es enthielt 28,53 und 28,50 auf 100 Poliēn, wonach das Aequiv. sich zu 128,0 berechnet und die Formel $H_6C_6N_6$ angenommen werden muss; das berechnete Aequiv. = 126,0. Das Poliēn wäre also isomer mit Liebig's Melamin. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure (ver-

dünnte wirkt nicht ein!) entsteht Liebig's Ammelin, neben Ammoniak und unter Zutritt von Wasser; denn $H_6C_6N_6 + 2HO = H_5C_6N_5O_2 + H_3N$. Völckel's Analyse des Ammelins bestätigt Liebig's Resultat. — Mit concentrirten Säuren, namentlich mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und mit concentrirter Schwefelsäure erhält man aus dem Poliēn unter Aufnahme von 3 Aequiv. Wasser, Liebig's Ammelid und 3 Aequiv. Ammoniak und aus diesem bei noch längerer Einwirkung der genannten Säuren Cyanursäure, ganz so wie es Liebig und Knapp gefunden haben.

Liebig hat angegeben, dass sein Melam, welches Völckel für ein unreines Poliēn ausgiebt, bei theilweiser Auflösung in kochender mässig concentrirter Aetzkalilauge, beim Abkühlen rein als ein weisses, schweres körniges Pulver sich absetze. Völckel fand ein gleiches Verhalten bei seinem Poliēn; das in gleicher Weise erhaltene Product analysirte er und stellte das Resultat (III.) neben Liebig's (I. und II.).

	I.	II.	III.	Berechnung nach Liebig:		
Wasserstoff	4,03	3,84	4,06	9	9	3,83
Kohlenstoff	30,00	30,13	29,57	12	72	30,64
Stickstoff	65,97	66,03	66,37	11	154	65,53
	100,00	100,00	100,00		235	100,00

So nahe die Versuchsresultate beider Chemiker übereinstimmen, so wenig stimmen sie mit der Berechnung überein. Weitere Beobachtungen schienen die Verwerfung der Liebig'schen Formel zu bestätigen. Denn bei Behandlung dieses weissen Körpers mit kochendem Wasser wird ein Theil aufgelöst; beim Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich wieder ein weisser Körper ab, welcher bei der Analyse gab: 4,33% Wasserstoff, 29,54% Kohlenstoff, 66,04% Stickstoff. In diesem Körper, dem die Formel $H_{21}C_{24}N_{23}$ zukommen müsste, nimmt Völckel ohne weiteren Beweis Poliēn an und nennt den Rest, $H_{21}C_{24}N_{23} - 3H_6C_6N_6 = H_3C_6N_5$, *Ammelēn;* es kann aber auch Liebig's Melam darin enthalten sein, denn $H_{21}C_{24}N_{23} - 2H_6C_6N_6 = H_9C_{12}N_{11}$. Der nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser zurückbleibende Körper bestand nach Völckel aus

Wasserstoff	3,82	3,96	9	9	3,67
Kohlenstoff	29,71	29,26	12	72	29,39
Stickstoff	57,78	56,90	10	140	57,14
Sauerstoff	8,69	9,88	3	24	9,80
	100,00	100,00		245	100,00.

Völckel hat vorgeschlagen, diesen Körper einstweilen *Albēn* zu nennen und sieht ihn als ein Zersetzungsproduct des Poliēns unter Zutritt von Wasser an: $2H_6C_6N_6 + 3HO = H_9C_{12}N_{10}O_3 + 2H_3N$. Es unterscheidet sich vom Ammelin durch 1 Aequiv. Wasser weniger; denn $2H_5C_6N_5O_2 - HO = H_9C_{12}N_{10}O_3$. Das hypothetische Ammelēn wird als das nächste Zersetzungsproduct des Poliēns durch kochende Aetzkalilösung angesehen; dieses gehe durch Aufnahme von Wasser bei weiterem Kochen in das Albēn über.

Kocht man das Poliēn mit verdünnter Aetzkalilauge, so löst es sich nach längerer Zeit unter Entwicklung von Ammoniak auf; aus dieser etwas

gefärbten Flüssigkeit scheiden sich nach gehöriger Concentration durch Abdampfen Krystalle ab, welche aus einem Kalisalze bestehen und einem andern Körper, der der Vermuthung nach Melamin sein könnte. Der letzte ward in zu geringer Menge erhalten, um die Vermuthung zur Gewissheit zu bringen. Das Kalisalz ward nur oberflächlich untersucht und auf die Untersuchung Liebig's zurückgewiesen, die in einer Note zu einer Abhandlung Völckel's (Ann. d. Ch. u. Pha. XXXIV. 98) mitgetheilt ist. Wird die concentrirte Auflösung des Kalisalzes mit Salpetersäure versetzt, so scheidet sich die Säure des Salzes als eine weisse Masse ab; sie ist *Cyamelursäure* genannt worden; in kaltem Wasser zwar schwerlöslich, löst sie sich in kochendem Wasser ziemlich leicht auf, auch in kochendem Weingeist und schiesst beim Erkalten der Flüssigkeit in glänzenden Nadeln an. Die wässrige Lösung röthet Lakmus schwach und giebt mit Silber einen weissen Niederschlag. Beim Erhitzen in einer Glasröhre giebt sie erst einen weissen Dampf, dann Ammoniak und der gelbliche Rückstand verschwindet endlich unter Ausgabe von Cyan. Völckel konnte von der Säure wegen Mangel an Material keine Analyse machen und führt dafür Liebig's Versuche an. Hiernach waren im Silbersalze gefunden worden: 58,4, 58,8, 58,3, 58,5% Silber, 0,41, 0,45, 0,44% Wasserstoff, 13,32, 13,34, 13,38% Kohlenstoff und 19,42 bis 19,51% Stickstoff. Daraus wird die Formel berechnet $2\,AgO + HC_8N_5O_2$, was die Procente giebt: Silber 58,88, Wasserstoff 0,27, Kohlenstoff 13,07 und Stickstoff 19,07. Völckel meint, das Versuchsresultat stimme mit der Berechnung, so gut man es verlangen könne, überein, welche Meinung nicht Jedermann theilen dürfte, ebenso wenig wie Liebig's Meinung, dass der Wasserstoff nicht wesentlich sei; denn die Vernachlässigung von 3,7 bis 4,1% Wasser bei der Analyse würde ohne Zweifel die Versuche zu sehr „liederlichen" stempeln. Bei der Analyse der reinen Säure erhielt Liebig verschiedene Ergebnisse, so von der

I. Krystall.	H 1,57	C 31,94	N 46,59	O 19,90
II. -	1,86	31,94	46,59	19,61
III. -	2,00	30,41	44,27	23,32.

Völckel meint, es habe die Säure immer mehr Wasser aufgenommen und hält die Formel $H_3C_8N_5O_4$ für die wahrscheinlichste, wornach sich die Procente ergeben: 1,96, 31,37, 45,75, 20,92.
Die rationelle Formel wäre demnach $2\,HO + HC_8N_5O_2$, ganz entsprechend dem Silbersalze. Wird die Cyamelursäure längere Zeit mit Säuren behandelt, so entsteht Cyanursäure und Ammoniak: $3\,H_3C_8N_5O_4 + 12\,HO = 4\,H_3C_6N_3O_6 + 3\,H_3N$, welche Umwandlung ebenfalls die Gegenwart von Wasserstoff in der Säure beweist.

Kaum ist es nöthig, die Bildung der betreffenden Säure aus dem Poliēn durch eine Formel vorzustellen, da kein Versuch die Vorstellung auch nur ungefähr rechtfertigt. Man giebt an 4 Poliēn + 12 Wasser $= H_{36}C_{24}N_{24}O_{12}$ gebe 3 Aequiv. Säure + 9 Ammoniak $= 3\,H_3C_8N_5O_4 + 9\,H_3N$. Und aus dem doppelten Aequiv. Albēn ($2\,H_9C_{12}N_{10}O_3$) und 6 Wasser könnte ebenso viel Säure, aber 5 Aequiv. Ammoniak sich bilden ($3\,H_3C_8N_5O_4 + 5\,H_3N$).

Noch eines Zersetzungsproductes ist Erwähnung zu thun, was Völckel aus seinem Poliēn erhalten hat. Wird nämlich dasselbe längere Zeit einer

Glühhitze ausgesetzt, so entwickelt sich Ammoniak, sowie eine geringe Menge eines weissen Sublimats und es bleibt ein Rückstand, den Völckel *Glaucēn* genannt hat. Da der Punkt, wo die Entwicklung von Ammoniak aufhört, demjenigen sehr nahe liegt oder damit zusammenfällt, bei welchem das Glaucēn völlig zerstört wird, so hat man hierbei immer einen grossen Verlust an Material. Das erhaltene Glaucēn ist gelblichweiss, vollkommen unlöslich in allen angewandten Auflösungsmitteln und wird selbst von concentrirten Säuren und Alkalien nur schwierig angegriffen. Die Analyse gab 14,40, 14,37% Wasser und 130,04, 130,57% Kohlensäure und das Verhältniss von Kohlensäure und Stickgas + 8 : 6; daraus berechnet sich H 1,60, 1,59% C 35,47, 35,61% N 62,07, 62,32. Setzt man den Kohlenstoff, da derselbe in den Zersetzungsproducten sich nicht zeigt, = 12 Aeq., so ergeben sich für Wasserstoff und Sticktoff 3 und 9 Aeq.; also sind 3 Aeq. Ammoniak entwichen und die Formel für das Glaucēn wäre $H_3C_{12}N_9$ oder vereinfacht HC_4N_3; es unterscheidet sich also das Glaucēn vom Melam durch ein Minus von 2 Aequiv. Ammoniak. Bei noch stärkerem Erhitzen zersetzt sich das Glaucēn in Cyan, Cyanwasserstoff und Stickstoff: nie kam ein Product zum Vorschein, was mehr als 35,7% Kohlenstoff enthalten hätte: Mellon (= C_6N_4) würde 39,13% Kohlenstoff enthalten.

Die Vermuthung von Zwischenproducten zwischen Poliēn und Glaucēn muss auf sich beruhen bleiben, da die Erfahrung nichts davon erwiesen hat.

2. Cyanbisulphid mit 2 Aequiv. SchwefelWasserstoff: Hydranzothin.

Der Name, von Zeise aus den Namen der Elemente willkürlich gebildet, ist von Berzelius zu einstweiliger Annahme empfohlen worden, weil über die Zusammensetzung des Körpers keine allgemein ansprechende Ansicht sich aufstellen lässt.

Wie das Hydranzothin entstehe, ist in dem Abschnitte über die HydrothionSchwefelblausäure schon erwähnt worden: man fügt zu der Auflösung des hydrothionschwefelblausauren Ammoniaks Chlorwasser in kleinen Portionen unter starkem Umrühren und giesst die Flüssigkeit von dem gebildeten weissen schuppigen Niederschlage ab, wäscht denselben mit eiskaltem Wasser, bis alles schwefelsaure Ammoniak entfernt ist und trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur, am besten im Vacuum. Es ist besser, man lässt etwas vom genannten Ammoniaksalz unzersetzt, weil ein Uebermaass von Chlor einen gelblichen Körper, den Zeise für Schwefel nimmt, der jedoch auch ein andrer Körper (vielleicht PseudoSchwefelcyan) sein kann, ausscheidet, wodurch die Flüssigkeit über dem Hydranzothin lange sich trüb erhält. Gar zu viel Wasser lässt den Körper entweder gar nicht oder sehr langsam zum Vorschein kommen.

Auch durch EisenSesquichlorid oder Sesquioxyd ist wie angegeben, das Hydranzothin zu erhalten. Zu dem Ende setzt man zur Auflösung des hydrothionschwefelblausauren Ammoniaks in 200 Th. Wasser verdünnte Salz- oder Schwefelsäure und dann rasch, ehe sich Kohlenstoffbisulphid ausscheidet, Eisensesquichlorid oder schwefelsaures Eisensesquioxyd in kleinen Portionen unter Umrühren, bis die Flüssigkeit anfängt sich röthlich zu

färben. Die ausgeschiedenen weissen Schuppen behandelt man wie oben angegeben.

Die Schuppen des Hydranzothins sind weiss und glänzend und ähneln sehr der Borsäure; sie besitzen anfangs keinen Geruch, entwickeln aber bei längerem Aufbewahren etwas Schwefelwasserstoff, ziehen kein Wasser an und röthen Lakmus schwach. Sie lösen sich in kaltem Wasser sehr wenig auf, mehr in kaltem absolutem Weingeist, leichter in Aether, noch reichlicher in Aceton; diese letztern Auflösungen geben zwar beim Verdunsten Hydranzothin-Schuppen wieder, aber die Mutterlaugen reagiren stark sauer; die weingeistige Auflösung wird durch Wasser getrübt und wirkt frisch nicht auf Eisensesquichlorid. Die wässrige Auflösung erlangt beim Erhitzen rasch die Fähigkeit, Eisensesquichlorid zu röthen. Aus der bis zum Kochen erhitzten Auflösung in absolutem Weingeist krystallisirt beim Erkalten Schwefel, in Auflösung findet sich viel Schwefelblausäure. In verschlossenen Gefässen mit Wasser gekocht liefert das Hydranzothin im Destillate KohlenstoffSulphid, bisweilen etwas SchwefelWasserstoff, das Wasser in der Retorte enthält Schwefelblausäure und das Unlösliche sieht aus wie Schwefel.

Das Hydranzothin fängt, in verschlossenen Gefässen für sich erhitzt, bei 125° an sich zu zersetzen; es entweicht wenig Schwefelwasserstoff und ziemlich viel Kohlenstoffsulphid, welche Entwicklung fortdauert, bis die Temperatur auf 180° gestiegen ist; es hat sich auch ein weisses Sublimat gebildet. Der Rückstand sieht jetzt gelb oder braun aus, färbt sich beim stärkern Erhitzen dunkler, graubraungelb oder grauschwarz und geht selbst beim Glühen nicht vollständig fort; hierbei ist Schwefelwasserstoff-Ammoniak, rein und mit Schwefelkohlenstoff verbunden, fortgegangen, letzteres bildet ein reichliches Sublimat. — In der Weingeistflamme verbrennt der Körper mit blauer Farbe mit Hinterlassung eines braunschwarzen Körpers, der bei weiterem und stärkerem Erhitzen sich verflüchtigt.

Schwefelsäure und Salzsäure wirken nicht besonders auf das Hydranzothin ein.

Salpetersalzsäure greift den Körper schwierig an und liefert ein flüchtiges, Schwefel haltendes Product.

Kalte Aetzkalilösung wirkt sehr träg auf das Hydranzothin ein; warme löst den Körper auf; kochende entwickelt etwas Ammoniak; in der braungelben Flüssigkeit findet sich Kaliumsulphid und SchwefelcyanKalium. Auch die Kalitinctur wirkt in gleicher Weise.

Mit Bleioxyd und Wasser gekocht erzeugt der Körper Bleisulphid und SchwefelcyanBlei, welches letzteres auskrystallisirt.

Die Zusammensetzung hat Zeise durch eine viele Male wiederholte Analyse festzustellen gesucht und gefunden

H 2,17, C 12,30, N 13,86, S 71,90.

Daraus hat man die Formel $H_2C_2NS_4$ abstrahirt, obgleich die darnach berechneten Procente nicht mit denen des Experiments übereinstimmen, was man aber mit der Schwierigkeit, diesen Körper absolut rein zu bekommen, erklärlich findet; es berechnen sich nämlich:

H 2,17, C 13,04 N 15,22, S 69,57.

Zeise ist geneigt, das Hydranzothin für eine Verbindung von 2 Aequiv.

Schwefelwasserstoff mit einem Cyanbisulphid zu halten ($H_2C_2NS_4 = 2HS + C_2NS_2$) und hat daher auch den Namen *Zweifach-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan* in Vorschlag gebracht; auch könne man den Körper für ein Amid von Schwefelkohlenstoff halten, welche Meinung jedoch der eigentlichen Amidnatur nicht im Geringsten entsprechen will. Die erste Vorstellung bringt das Hydranzothin in ein ähnliches Verhältniss zum CyanBisulphid, wie die Hydrothion-Schwefelblausäure zur Schwefelblausäure. Völckel stellte die Ansicht auf, dass das Hydranzothin eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit dem Trisulphide des hypothetischen Urèns sei ($H_2C_2NS_4 = HS + HC_2N, S_3$), welche Ansicht in keinem Umstande einen Halt hat, ebensowenig wie der keineswegs ernstlich gemeinte Gedanke Berzelius', als könne der Körper ein Tetrasulphid eines besonderu Radicals (H_2C_2N) sein.

Trisulphid des Cyans.

Das CyanTrisulphid ist noch wenig untersucht und ebenso wenig im reinen Zustande bekannt, wie die beiden andern Sulphide; zudem ist es äusserst leicht zersetzbar und geht am häufigsten durch Ausscheidung von Schwefel auf das Monosulphid zurück. Bisjetzt ist nur Eine Methode aufgefunden, dasselbe darzustellen, nämlich nur durch Behandlung der Verbindung von Cyanmonosulphid und Quecksilbersemisulphid mit Schwefel- oder ChlorWasserstoff. Die Quecksilberverbindung wird in den Gasen der genannten Körper gelind erhitzt: hierbei condensirt sich in den kälteren Theilen des Apparates eine Flüssigkeit, welche, im ersten Augenblicke farblos, sehr schnell sich gelblich färbt und zu durchsichtigen, sternförmig vereinigten Nädelchen erstarrt. Auch diese verwandeln sich bald und zerfallen, unter Entwicklung von CyanWasserstoff, zu einem pomeranzfarbenen, nicht krystallinischen Pulver. Dieses Pulver ist ohne Zweifel eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit dem Cyantrisulphid. Den Gehalt von Wasserstoff erkennt man leicht, wenn man das Pulver mit Kalium oder Natrium erhitzt, wo Wasserstoffgas ausgegeben wird: der Rückstand ist ein Gemeng von SchwefelKalium und SchwefelcyanKalium (oder Natrium); leicht kann auch CyanKalium hier vorkommen. Mit basischen Oxyden, welche den Schwefelwasserstoff in gewöhnlicher Weise zersetzen, entstehen nicht weiter beschriebene Salze, welche bei sehr gelinder Erwärmung die Hälfte des in ihnen enthaltenen Schwefels ausgeben und dann in Monosulphocyansalze zurückgegangen sind.

Jene unbeschriebenen Salze des gelben Pulvers, der vermuthlichen Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Cyantrisulphid müssen den letztangeführten Beobachtungen nach vorgestellt werden durch die Formel $RS + CyS_3$ und die Bildung des Cyantrisulphids wäre wohl durch folgende Betrachtung übersichtlich zu machen. Wenn 4 Aequiv. der oben bezeichneten Quecksilberverbindung ($Hg_2S + CyS$) mit eben soviel Schwefel- oder ChlorWasserstoff zusammenkommen, so können folgende Producte unmittelbar entstehen: $8 HgS + 4 H + 4 CyS$ oder $4 HgS + 4 HgCl + 4 H + 4 CyS$. Der Wasserstoff und das Cyanmonosulphid wirken aber so aufeinander, dass 3 Aequiv. CyanWasserstoff und $HS + CyS_3$ sich bilden.

Die krystallisirende Flüssigkeit, deren Zersetzungsproducte die angegebenen sind, enthielte also Wasserstoff, Cyan und Schwefel zu gleichen Aequivalenten, man könnte dieselbe auch zusammengesetzt sich denken aus SchwefelWasserstoff und Cyan und wir hätten hier ein drittes Glied solcher Verbindungen. Die Bildung des SchwefelWasserstoff-Cyantrisulphids ist aber analog mit der der Ueberschwefelblausäure, insofern auch hier zu den nächsten beiden Zersetzungsproducten Cyanwasserstoff gehört und es wäre möglich, dass das Cyantrisulphid auch aus der Schwefelblausäure entstände; denn 2 Aequiv. der letztern ($2\,HC_2NS_2$) $=$ $HC_2N + HC_2NS_4$.

Erster Anhang zum Schwefelcyan.

Dem Abschnitte von den Cyansulphiden mögen einige Verbindungen angehangen werden, von welchen einige ihrer Zusammensetzung nach vielleicht besser in dem Abschnitte, wo vom reinen Cyan die Rede ist, abzuhandeln gewesen wäre. Das Cyan vereinigt sich nämlich mit Schwefelwasserstoff, bei directem Zusammentreffen, in zwei oder drei Verhältnissen; auf andre Weise bildet sich vielleicht noch eine dritte Verbindung in einem dritten Verhältnisse. Diese Verbindungen, wenn sie wirklich die genannten beiden Körper zu Bestandtheilen haben, könnten als Analogien zu den Verbindungen des Cyans mit Wasser betrachtet werden. Indessen wird die Analogie etwas verdunkelt dadurch, dass das Cyan mit dem Wasser nicht in bestimmten Verhältnissen zusammenzutreten scheint, was möglicher Weise von der gleichzeitig wirkenden stärkeren Anziehung der beiden Elemente des Wassers zu denen des Cyans abhängen dürfte. Verbindungen des Cyans mit den übrigen Combusten des Wasserstoffs sind zur Zeit nicht bekannt. Daher stehen die hier zu behandelnden Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff ganz isolirt, wodurch natürlich ihr Verständniss gar sehr erschwert wird.

Ausser den Verbindungen, welche man direct aus Cyan und Schwefelwasserstoff dargestellt hat, erhält man wie gesagt auf andere Weise einen Körper, der aus Cyan und Schwefelwasserstoff bestehend betrachtet werden könnte. Es ist schon erwähnt worden, dass bei Einwirkung von Schwefel- oder Chlor-Wasserstoff auf Quecksilbersemisulphid-Schwefelcyan ($Hg_2S + CyS$) eine Flüssigkeit zum Vorschein kommt, welche rasch zu kleinen Nadeln krystallisirt. Es kann hier entstehen: 2 HgS, H, CyS oder HgS, HgCl, H, CyS. Letztere beiden Dinge können auch zu HS + Cy zusammengelegt werden, also zu einem *EinfachHydrothionCyan.* Die erwähnten Nadeln zersetzen sich sehr bald zu einem gelben Pulver, unter Ausgabe von Cyan-Wasserstoff: $4\,HC_2NS = 3\,HC_2N + HC_2NS_4$. Laurent hat gelbe Nadeln erhalten, bei Einwirkung von sehr überschüssigem SchwefelWasserstoff auf Cyan: er leitete beide Körper in Gasform in eine grosse, auf der innern Fläche befeuchteten Flasche und krystallisirte das rohe Product vorsichtig aus Aether um. Bei der Analyse fand er H 2,3, C 26,0, S 38,2, was am nächsten mit HS + Cy übereinstimmt, wornach sich 2,3 H, 27,9 C und

37,2 S berechnen. Mit Säuren und Alkalien entsteht wie bei den übrigen Verbindungen Oxalsäure und Ammoniak; Laurent hat dafür den Namen *oxalénide sulfurée, Sulfoxalénid* vorgeschlagen. Die entsprechende Sauerstoffverbindung $HC_2NO, = H_3N + HO + C_2O_3 - 3\,HO$, ist noch unbekannt.

Die beiden Hauptverbindungen, welche hier zu betrachten sind, können durch die Formeln $3\,HS + 2\,Cy$ und $2\,HS + Cy$ vorgestellt werden.

Das Anderthalb-HydrothionCyan

ist von Gay Lussac entdeckt worden; es entsteht bei Vermengung von 2 Voll. Cyangas mit 3 Voll. Schwefelwasserstoffgas, in feuchtem Zustande; das Product schiesst in Krystallen an; bei Gegenwart von tropfbarem Wasser bildet sich der Körper auch, löst sich aber auf und zersetzt sich in der Flüssigkeit sehr bald; hinreichend getrocknet wirken die beiden Gase nicht aufeinander. Nach diesen Beobachtungen war es wahrscheinlich, dass in den gebildeten gelben Nadeln Wasser mit enthalten sei; eine Analyse derselben ist nicht ausgeführt worden, da man aus dem Verhältniss der zusammengebrachten Componenten über die Zusammensetzung schon das Nöthige zu wissen glaubte.

Der Körper löst sich in Wasser und Weingeist auf und zersetzt sich in beiden Auflösungen sehr bald, besonders beim Erhitzen, beim Abdampfen; die wässrige Auflösung färbt sich braun und es setzen sich braune Flocken ab, wobei der Geruch nach CyanWasserstoff auftritt; die weingeistige Auflösung verhält sich in gleicher Weise, nur fand Völckel im braunen Absatz Schwefel, der vielleicht auch im ersten sich gefunden hätte, wenn die Untersuchung darauf gerichtet worden wäre. Sind diese Angaben richtig, so ist damit nicht zu vereinigen, was Völckel über die eine Darstellung dieses Körpers angegeben hat: man soll nämlich Cyangas und Schwefelwasserstoffgas, so dass ersteres vorwaltet in concentrirten Weingeist einleiten; bei der Abdampfung erhalte man Krystalle des SesquiHydrothionCyans: hier ist von Zersetzung nichts erwähnt.

Concentrirte Aetzkalilösung entwickelt mit diesem Körper beim Kochen Ammoniak, in der Flüssigkeit findet sich Schwefel- und Cyan-Kalium, sowie SchwefelcyanKalium ($3\,HS + 2\,C_2N + 3\,KaO = KaS, KaCy, KaS\,CyS, H_3N$). Verdünnte Aetzkalilauge aber kann beim Kochen unter Zersetzung von 3 Aequiv. von Wasser und Entwicklung von 2 Aequiv. Ammoniak 2 Aequiv. oxalsaures Kali nebst SchwefelKalium geben ($3\,HS + 2\,C_2N, 3\,HO, 5\,KaO = 3\,KaS, 2\,(KaO\,C_2O_3), 2\,H_3N$). Verdünnte Säuren wirken fast wie verdünnte Kalilauge: es wird auch Ammoniak und Oxalsäure gebildet, aber das erstere wird gebunden, die letztere bleibt frei und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, unter Zersetzung der doppelten Menge von Wasser ($3\,HS + 2\,C_2N, 6\,HO = 3\,HS, 2\,H_3N, 2\,C_2O_3$). Versetzt man die wässrige Auflösung des SesquiHydrothionCyan mit Kali und alsbald mit einer Säure, so findet sich in der Flüssigkeit SchwefelcyanWasserstoff.

Die wässrige Auflösung des Körpers giebt mit salpetersaurem Silber sogleich schwarzes Schwefelsilber unter Entwicklung von Cyan. Dagegen wird salpetersaures, einfach- und halb-essigsaures Blei nicht augenblicklich

dadurch verändert, erst nach längerer Zeit fällt mit den letzten Auflösungen Schwefelblei nieder; unter Zusatz von Aetzkali entsteht erst ein gelber, bald schwarzwerdender Niederschlag. Mit essigsaurem Kupferoxyd erzeugt die wässrige Lösung des SesquiSchwefelwasserstoffCyans einen braungelben leicht zersetzbaren Niederschlag. Aehnlich gefärbte Niederschläge entstehen mit Gold- und Palladium-Auflösung, auch mit Quecksilbersalzen.

Eisenvitriol der Auflösung zugesetzt, dann Aetzkali und endlich Chlorwasserstoff, giebt Cyanblau.

Zweifach-Hydrothion-Cyan, Bi-Hydrothion-Cyan.

Diese Verbindung ward von Wöhler zuerst in isolirtem Zustande dargestellt, indem er Cyangas mit überschüssigem Schwefelwasserstoff in Weingeist einleitete; hierbei bildet sich immer zuerst das SesquiHydrothioncyan, was aber bei weiterem Zusammenkommen mit Schwefelwasserstoff in das BiHydrothionCyan sich umwandelt. Auch als statt des Weingeistes Wasser in Anwendung kam, erfolgte die Bildung des nämlichen Körpers bei gleichem Verhältnisse zwischen Schwefelwasserstoff und Cyan. Ferner wird die Bildung beobachtet, als Cyan zu Auflösungen höherer Sulphide (Hypersulphide) der Alkalimetalle geleitet ward; wenn der Körper sich nicht von selbst, wenigstens zum Theil, wie aus Schwefelwasserstoff-Ammoniak, ausscheidet, so kann man diess durch Zusatz von Essigsäure bewirken. Das rohe Product ist durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen.

Das BiHydrothionCyan stellt sich in gelbrothen, glänzenden, undurchsichtigen Krystallen dar, welche nach Liebig und Wöhler $^1/_3$ Aequiv. Wasser enthalten, sich in Wasser und Weingeist auflösen, in letzterem leichter als in ersterem und in beiden in höherer Temperatur leichter und reichlicher als in niederer; desgleichen wird es von Aether aufgelöst; auch in concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper auf und zwar mit gelber Farbe und wird durch Wasser daraus wieder gefällt.

Bei gelinder Erhitzung bleibt ein kleiner Theil unverändert, welcher sich sublimirt; der grössere Theil wird zu Kohle und Schwefelwasserstoff-Ammoniak zersetzt; wo der Ueberschuss von Stickstoff und Schwefel hinkommt, ist nicht erwähnt (wenn H_3NHS aus 2 Aeq. $2\,HS + C_2N$ entsteht, so bleiben übrig 4 C, 1 N und 3 S). Mit fein vertheiltem Kupfer erhitzt sahen Liebig und Wöhler Wasser und viel Ammoniak zum Vorschein kommen. Heisse Salpetersäure erzeugt Schwefeltrioxyd. Chlor liefert in der Hitze Chlorschwefel. Mit schwefliger Säure hält der Körper sich unverändert.

In kalter verdünnter Aetzkalilauge löst sich das BiHydrothionCyan sehr reichlich zu einer gelben Flüssigkeit auf und kann durch Säuren unverändert wieder ausgefällt werden; beim Verdampfen in der Kälte erhält man viele kleine Krystalle, die zwar nicht untersucht sind, die aber Völckel, in Analogie mit der Bleiverbindung, annimmt $= KaS + HC_2NS$. Die Mutterlauge ist hierbei immer dunkler geworden und enthält Kalium-Sulphid und -Cyanid, sowie SchwefelcyanKalium. Diese Umwandlung findet in der Hitze bei concentrirter Aetzlauge, auch mit kohlensaurem Kali in Auflösung schnell Statt, beim Kochen mit verdünnter Aetzlauge entsteht aber, wie mit dem SesquiHydrothionCyan, Schwefelkalium und oxalsaures

Kali unter Entwicklung von Ammoniak: 2 Aequiv. $2 HS + C_2N$, $4 KaO = KaC_2N$, $2 KaS$, KC_2NS_2, $4 HO$; 1 Aequiv. $2 HS + C_2N$, HO, $3 KaO = 2 KaS$, $KaO\,C_2O_3$, H_3N. Ammoniak wirkt nicht auf die Verbindung. — Von einer Auflösung von SchwefelwasserstoffSchwefelKalium wird dieselbe aufgenommen; man hat in dieser Flüssigkeit SchwefelwasserstoffAmmoniak und eine braune paracyanartige Substanz gefunden.

Der Körper verändert sich in Chlorwasserstoffgas bis 100° erhitzt nicht; mit verdünnter Salzsäure aber gekocht erleidet derselbe eine ähnliche Zersetzung wie das SesquiHydrothionCyan: $2 HS + C_2N$, $3 HO$, $HCl = 2 HS$, $H_3N\,HCl$, C_2O_3.

Salpetersaures Silber wirkt auf das BiHydrothionCyan, wie auf die Sesqui-Verbindung, unter Erzeugung von schwarzem Schwefelsilber wird Cyan entwickelt.

Essigsaures Blei erzeugt in der wässrigen Auflösung des BiHydrothion-Cyans einen dicken pomeranzfarbenen Niederschlag, welcher in niederer Temperatur getrocknet seine Farbe beibehält, in höherer aber, also auch bei Behandlung mit heissem Wasser, in schwarzes Schwefelblei sich umwandelt, unter Ausstossung des Cyans, in der Flüssigkeit ist Sesqui- und Bi-HydrothionCyan enthalten; Aetzkali bewirkt die Bildung von Schwefelblei augenblicklich, während in der Flüssigkeit CyanKalium und SchwefelcyanKalium sich vorfindet. Kochende Salzsäure löst die Bleiverbindung mit gelbrother Farbe auf; aus der Flüssigkeit präcipitirt Weingeist ChlorBlei, worauf nur noch BiHydrothionCyan in Auflösung befunden wird. Diese Bleiverbindung enthält nach Völckel in Procenten:

Pb 64,24	H 0,73	C 7,40	N 8,56	S nicht bestimmt,

nach der Formel $PbS + HC_2NS$ berechnet:

(1) 63,80	(1) 0,62	(2) 7,36	(1) 8,59	(2) 19,63.

Wöhler fand 64,25% Blei.

In Kupferauflösung erzeugt die wässrige Auflösung des BiHydrothion-Cyans einen schwarzgrünen Niederschlag, welcher ein ähnliches Verhalten wie das von Blei zeigt.

In Quecksilberchloridlösung liefert die nämliche Lösung einen dicken weissen Niederschlag unter Entwicklung von ChlorWasserstoff, in Quecksilbercyanidlösung ebenfalls einen weissen Niederschlag, der aber schnell grau wird, unter Entwicklung von CyanWasserstoff. Die Auflösung des Bi-HydrothionCyans ändert sich nicht beim Kochen mit Quecksilberoxyd.

Zink- und Eisen-Auflösungen bleiben damit unverändert.

Ueber die theoretische Zusammensetzung der drei Verbindungen, des Mono-, des Sesqui- und des BiHydrothionCyans, kann man kaum etwas Gewisses aussagen. Berzelius hat die zweite als eine Wasserstoffverbindung eines unbekannten Radicals, was er *Flavean* nannte, angesehen, die dritte als eine gleiche Verbindung eines sonst auch unbekannten Radicals, des *Rubeans*. Völckel nimmt ein ebenfalls unbekanntes Radical in den lelztern zwei Körpern an, das Urèn (HC_2N) und nennt die erste *Unterschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure*, die letzte *Schwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure* und stellt die Formeln auf: $2(HC_2N)S + HS$ und $(HC_2N)S + HS$. Keine von beiden Vorstellungen kann so begründet und

unterstützt werden, wie es in den Naturwissenschaften nöthig wäre. Völckel macht noch darauf aufmerksam, dass die zweite Verbindung mit dem *Allantoïn* gleiche Zusammensetzung habe, nur mit verschiedenen Combustoren und die dritte mit dem *Oxamid*, und dieses Verhältniss ist um so interessanter, als alle diese Körper so leicht Oxalsäure liefern; nur Schade, dass Allantoïn und Oxamid selbst Verbindungen sind, über deren Natur man noch im Dunkeln ist.

Zweiter Anhang zum Schwefelcyan.

Hydrothiocyansäure.

Die Hydrothiocyansäure (ThiocyanWasserstoff) ward von Parnell 1840 zuerst aufgefunden, bei seiner Untersuchung über das Pseudoschwefelcyan, mit dem sie zu gleicher Zeit entstehen kann, daher sie auch bei der äussern Aehnlichkeit damit leicht zu verwechseln ist. Sie bildet sich nämlich, wenn durch eine hinreichend verdünnte Auflösung von SchwefelcyanKalium Chlor hindurchgeleitet wird und stellt sich in blascitrongelben krystallinischen Flocken dar, entwickelt mit der Zeit einen äusserst bittern und scharfen Geschmack, bewirkt auch in der Nase Reiz (und daher Niesen) und röthet in weingeistiger Lösung Lakmus, aber erst nach einiger Zeit.

Aus dem Pseudoschwefelcyan entsteht sie bei dessen Behandlung mit Kalilösung. Wenn nämlich 3 Th. des Pseudoschwefelcyans mit 4 Th. Aetzkalis in 25 Th. Wassers aufgelöst bei 49° etwa 3 Stunden lang digerirt und dann etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht werden, so erhält man eine rothgelbe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abkühlen braunschwarze Flocken ausscheiden; in der nun filtrirtirten Flüssigkeit bewirkt Salzsäure einen citrongelben Niederschlag, der durch kaltes Wasser von ChlorKalium und durch nachherige Lösung in kochendem Weingeist von einer braunen Materie zu befreien ist; die weingeistige Flüssigkeit wird bis fast zur Trockne abgedampft. Bei diesem Verfahren erhält man immer nur wenig von dieser Säure, da aus derselben auch bei Anwendung einer verdünnten Auflösung von Aetzkali bei längerem Kochen gewöhnliches SchwefelcyanKalium entsteht. Völckel fand übrigens die so dargestellte Säure anders zusammengesetzt, als es Parnell angab; denn er fand

	H	C	N	S	also O
P.	1,76	17,59	20,37	55,16	5,12
V.	1,78	16,77	19.71	58,76	2,98.

Diese beiden Analysen führen zu etwas verschiedenen Formeln. indem Parnell die Verhältnisse $H_6C_{10}N_5S_{12}O_2$ und die Formel $2HO + H_4C_{10}N_5S_{12}$ berechnet; aus den von Völckel gewonnenen Grössen ergeben sich aber die Verhältnisse $H_{10}C_{16}N_8S_{21}O_2$, welche zu $2HO + H_8C_{16}N_8S_{21}$ oder vielleicht zu $2HO + HC_2N + 7HC_2NS_3$ sich zusammenlegen lassen. Die beiden Berechnungen geben folgende Procente:

	H	C	N	S	O
nach P.	1,75	17,44	20,35	55,81	4,65
V.	1,75	16,84	19,65	58,95	2,81.

So gross die Aehnlichkeit der Hydrothiocyansäure mit der Ueberschwefelblausäure hier und da ist, so darf man doch die Verschiedenheit beider nicht übersehen, auch dieselbe für jetzt nicht darin suchen, dass man in der Hydrothiocyansäure ein Gemeng oder eine chemische Verbindung der Ueberschwefelblausäure mit einem andern Körper vor sich habe.

In kaltem Wasser löst sich die Hydrothiocyansäure kaum, in kochendem auch nur zu $^1/_{42}$ auf; ferner in Weingeist in der Kälte zu $^1/_{25}$, in kochendem zu $^1/_7$, mit gelber Farbe; die concentrirte weingeistige Lösung wird durch Wasser gefällt und giebt beim Abdampfen glänzende Häute, aber keine Krystalle. Holzgeist verhält sich ungefähr ebenso wie Weingeist. Auch in Vitriolöl ist die Säure auflöslich, durch Wasser daraus wieder fällbar. Von Salzsäure wird nur wenig aufgelöst.

In einer Glasröhre erhitzt giebt die Hydrothiocyansäure Schwefel, SchwefelWasserstoff und SchwefelKohlenstoff und einen braunen Rückstand, nach L. Gmelin vielleicht Mellon; an der Luft verbrennt der Schwefel, wohl auch Wasserstoff und Kohlenstoff und es bleibt ein ähnlicher brauner Rückstand.

Mit Salpetersäure entwickelt sich leicht salpetrige Säure und Kohlensäure und es entsteht Schwefelsäure.

Aus den kohlensauren Alkalien wird erst beim Kochen der Auflösungen durch die Hydrothiocyansäure Kohlensäure entwickelt. Die hier sowie bei Anwendung der ätzenden Alkalien entstehenden Salze sind gelb und nicht krystallisirbar. Das *Ammoniak*salz verliert auch beim Verdunsten im Vacuum etwas Ammoniak, so dass das trockne Salz sich nicht wieder vollständig in Wasser auflöst; es schmeckt sehr bitter und reagirt nicht auf die Pflanzenpigmente. Die Salze von *Kali* und *Natron* sind dargestellt, auch von *Baryt*.

Die wässrige Auflösung der Hydrothiocyansäure giebt gelbe Niederschläge in *Zinn*solution, in essigsaurem *Blei*, salpetersaurem *Silber* und gewöhnlicher *Platin*solution, einen ockerbraunen Niederschlag in *Kupfer*vitriol, einen schwarzen in *Quecksilbersemioxyd*auflösung, einen weissen aber in *Quecksilbermonochlorid;* letzte wird beim Erhitzen der Flüssigkeit gelb.

Der *Blei*niederschlag, welcher gleich ist, man mag neutrales oder halbbasisches Bleiacetat anwenden, liefert bei trockner Destillation Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Cyansäure, Bleisulphid hinterlassend; Salpetersäure bildet rasch schwefelsaures Blei; andre Säuren scheiden aber die Hydrothiocyansäure ab, ebenso SchwefelWasserstoff; ätzende Alkalien schwärzen die Bleiverbindung, man meint unter Bildung eines basischen Salzes. Parnell hat leider nur Blei, Wasserstoff und Kohlenstoff bestimmt und dadurch eine allzugrosse Unbestimmtheit in der Berechnung zugelassen: er fand 51,95% Blei, 0,50 Wasserstoff und 8,67 Kohlenstoff. Die von ihm selbst aufgestellte Formel $Pb_4H_4C_{10}N_5S_{12}O_4$ ist zu verwerfen, denn es berechnen sich darnach 53,75% Blei, 0,52 Wasserstoff und 7,75 Kohlenstoff. Eine von L. Gmelin angeführte Ansicht ($Pb_2HC_6N_3S_6O_2$) stützt sich auf eine Formel für die Hydrothiocyansäure ($H_3C_6N_3S_6O_2$), welche ebenso zu verwerfen ist; denn nach ihr berechnen sich für Blei 52,13%, für Wasserstoff 0,25 und für Kohlenstoff 9,02% und in der Säure allein ergäben sich nur 49,74% Schwe-

fel. L. Gmelin meint, es lasse sich keine Formel ausmitteln, welche zu beiden Analysen Parnell's (der Säure und des Bleisalzes) passe und es sei daher in der einen oder der andern Substanz ein Fehler vorauszusetzen. Das Bleisalz lässt sich jedoch betrachten = $Pb_7H_4C_{20}N_{10}S_{24}O_3$, d. h. aus dem doppelten Aequiv. der Säure sind 3 Aequiv. Wasser nicht ausgetrieben, wenn man nun einmal solches annehmen will, $^7/_8$ des Wasserstoffs wären aber durch Blei ersetzt; die hiernach sich berechnenden Procente wären für Blei 51,88, für Wasserstoff 0,29, für Kohlenstoff 8,60. Aber alle diese Berechnungen sind, weil der Schwefel nicht bestimmt worden ist, ungewiss.

Auf das *Kupfer*salz wirkt die Hitze, wirken die Säuren und die Alkalien in gleicher Weise ein, wie auf das Bleisalz.

Der Niederschlag, den die Säure in der Quecksilbermonochloridlösung hervorbringt, liefert bei der trocknen Destillation die nämlichen Producte, wie das Bleisalz; Salpetersäure verwandelt den Körper in ein weisses Pulver, welches sich in Salzsäure sogleich auflöst. Die Alkalien sollen auch hier ein basisches Salz liefern.

Die gelben Flocken, welche die Hydrothiocyansäure in salpetersaurem Silber erzeugt, ziehen sich beim Trocknen, rasch im Sonnenlichte oder auch beim Erwärmen, unter Schwärzung zusammen, entwickeln aber dabei kein Gas und enthalten 70,14% Silber auf 16,01% Schwefel. Hiernach enthielte der Niederschlag doppelt soviel Silber als der Bleiniederschlag Blei und man nimmt daher Silberoxyd an. Die Hydrothiocyansäure wirkt zwar, wenn sie mit Chlorwasserstoff gemengt ist, zuerst und vor dem ChlorWasserstoff auf das Silber und schlägt es nieder, aber im Kochen entwickelt ChlorWasserstoff aus dem Präcipitate SchwefelWasserstoff. Salpetersäure oxydirt auch das Silbersalz leicht; concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht ein, verdünnte aber macht die Hydrothiocyansäure frei, ebenso Schwefelwasserstoff. Wie Kali wirkt, ist nicht angegeben; in Aetzammoniak löst sich der Körper nicht auf.

Dritter Anhang zum Schwefelcyan.

Pseudoschwefelcyan.

Unter diesem Namen führt L. Gmelin den Körper auf, welchen Wöhler zuerst gesehen und für Ueberschwefelsäure gehalten hat, den Liebig darauf für reines Cyansulphid und zwar für Bisulpid ausgab, welches aber nach späteren Untersuchungen sich wenigstens als wasserstoffhaltig herausgestellt hat; die meisten Chemiker, welche den Körper untersuchten, nehmen ausserdem noch Sauerstoff darin an. Laurent und Gerhardt stellen dafür die Formel auf: $HC_6N_3S_6$, Parnell $H_3C_{12}N_6S_{12}O$, Völckel $H_2C_8N_4S_8O$, Jamieson $H_2C_4N_2S_4O$. Nach Linnemann soll die Mehrzahl (?) der Chemiker nach Laurent und Gerhardt das Pseudoschwefelcyan als Ueberschwefelblausäure ansehen, in der 1 At. Wasserstoff durch Cyan ersetzt sei.

Man bereitet am besten das Pseudoschwefelcyan durch Behandlung einer concentrirten Auflösung von SchwefelcyanKalium mit reinem Chlorgase. Hierbei hat Liebig die Auflösung erwärmt, um die Ausscheidung des ChlorKaliums, wodurch die Leitungsröhren sich verstopfen können, zu verhindern, Völckel aber dieselbe im Gegentheil abgekühlt. Das zur Analyse benutzte Product hat Jamieson so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis die abgehende Flüssigkeit nicht mehr Eisensesquichlorid röthete, was erst nach mehreren Tagen erreicht ward. Bei Anwendung einer mässig verdünnten Auflösung von SchwefelcyanKalium sah Parnell eine andre Substanz, die s. g. Hydrothiocyansäure, entstehen. Das Pseudoschwefelcyan bildet sich auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf SchwefelcyanKalium, aber nach Parnell ist ihm dann immer die Hydrothiocyansäure beigemengt; man muss daher das rohe Product mit Kalilösung behandeln, wo das Pseudoschwefelcyan sich zuerst auflöst; aus dieser Auflösung fällt es auf Zusatz von Chlorwasserstoff nieder. Um den Körper, wie er auch erhalten worden sein mag, zu reinigen, löst man denselben in Vitriolöl auf und scheidet ihn durch Wasser wieder aus. Ohne auf diese Angaben Rücksicht zu nehmen, giebt ganz neuerlich Linnemann (Ann. d. Ch. u. Pha. CXX. 42) an, rohes mit Salpetersäure dargestelltes Pseudoschwefelcyan enthalte auf 4,49 Th. 2,55 in siedendem Wasser löslicher, schön krystallisirter Ueberschwefelblausäure und 0,10 durch Schwefel-Kohlenstoff ausziehbarer Schwefel; der Rest *scheint* sich in seiner Zusammensetzung den Laurent'schen Analysen zu nähern!

Das Pseudoschwefelcyan kommt nicht in regelmässigen Formen vor, sondern als Pulver oder lose zusammengebackene Masse, weich, stark abfärbend, pomeranzfarbig, geruchlos; unter dem Mikroskope beobachtet man oft eingemengte weisse oder blassgelbe Nadeln und Schuppen, die einem fremden Körper angehören müssen. Das Pseudoschwefelcyan löst sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether auf; die Auflöslichkeit in Vitriolöl ist zur Reinigung des Körpers wie angegeben benutzt worden.

Das Verhalten des Pseudoschwefelcyans in höhern Temperaturen wird in einzelnen Puncten verschieden angegeben. Auffallend ist, dass auch *die* Chemiker, welche Sauerstoff als einen Bestandtheil des Körpers ausgeben, ein sauerstoffhaltiges Product beim Erhitzen nicht erwähnen: nach Liebig soll Cyangas, Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellon entstehen, nach Völckel wohl auch die drei letztern Producte, nicht das erste, aber daneben auch Ammoniak und Schwefelblausäure, in welcher Angabe insofern ein Zweifel obwaltet, als Völckel die Nichtexistenz des Mellons zu beweisen sich bestrebt hat; Laurent und Gerhardt endlich stimmen auch in der Angabe von Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellon mit Liebig überein, obgleich auch wieder der eine von beiden gegen das Mellon aufgetreten ist. Ist Wasser mit zugegen, so werden die Zersetzungsproducte des Pseudoschwefelcyans, wie es bei Cyanverbindungen wohl durchgehends geschieht, durch Bildung von Kohlensäure und Ammoniak sich abändern. Der gelbe oder orangefarbene Körper, welchen Linnemann als Zersetzungsproduct des Cyanmonosulphids durch Wasser entstehen sah (siehe S. 252) und in Allem dem Pseudoschwefelcyan gleichen soll, unterscheidet sich jedoch davon dadurch, dass er beim Glühen unter Entwick-

lung von Wasser und SchwefelcyanWasserstoff kein hellgelbes Mellon, sondern einen eigenthümlichen rothbraunen Körper hinterlässt. (Auch die Analyse hat beträchtliche Unterschiede bemerklich gemacht! vergl. S. 252.)

Was bei der Einwirkung des Sauerstoffs in höhern Temperaturen aus dem Pseudoschwefelcyan sich erzeugen werde, lässt sich allenfalls voraussehen. Von oxydirenden Mitteln ist blos Salpetersäure angewandt worden, aber von den hier entstehenden Producten ist blos die Schwefelsäure genannt. — Chlorine wirkt erst in stärkerer Hitze auf das Pseudoschwefelcyan und es entzieht ihm den Wasserstoff, so dass der jetzt bleibende Rückstand bei der Erhitzung kaum noch etwas SchwefelcyanWasserstoff giebt; bei weiterem und stärkerem Erhitzen bilden sich Chlorschwefel und festes Chlorcyan, während ein gelber Rückstand (Mellon) zurückbleibt. Völckel hat diesen Angaben Liebig's nur noch hinzugefügt, dass die Einwirkung der Chlorine bei 100° sehr schwach vor sich geht, bei 200° aber sich ganz vollendet. — Von verbrennlichen Körpern ist blos Kalium in seiner Einwirkung auf das Pseudoschwefelcyan untersucht: man hat lebhafte Feuerentwicklung dabei beobachtet; es entwickelte sich ein brennbares Gas und der gelbe Rückstand bestand aus SchwefelcyanKalium und CyanKalium; bei stärkerem und längerem Erhitzen wird der Schwefel sich des Kaliums immer mehr und mehr bemächtigen und das Cyan ausgestossen werden.

Zur Erkennung des chemischen Charakters des Pseudoschwefelcyans ist sein Verhalten gegen Kali und andre basische Oxyde sowie gegen Schwefelkalium von grossem Interesse; leider sind die bisherigen Angaben über diese Punkte nicht vollkommen übereinstimmend.

Mit concentrirter Aetzkalilösung übergossen, ja sogar damit gekocht, löst die das Pseudoschwefelcyan nicht auf und färbt sich nur dunkler gelb, nach Wöhler pomeranzgelb. Nach dem Abgiessen der alkalischen Flüssigkeit löst sich der Rückstand in Wasser mit rothgelber Farbe auf. Wöhler, welcher den Rückstand vor der Behandlung mit Wasser mit Weingeist abspühlte, fand die Auflösung neutral und sah, dass beim Abdampfen eine rothe, durchsichtige, spröde Masse zurückblieb, welche in Wasser sich leicht auflöst, wenig aber in Kalilauge, und beim Erhitzen unter Angabe von Schwefel zu farblosem reinem Schwefelcyankalium zusammenschmilzt. Völckel giebt an, dass der Körper, mit kalter concentrirter Kalilösung angerieben, in vielem Wasser sich völlig auflöse, und durch Salzsäure wieder unverändert gefällt werde; in der abfiltrirten Flüssigkeit konnte er kein Schwefelcyan auffinden.

Dies kann Verf. nicht bestätigen: im Aetzkali löste sich das Pseudoschwefelcyan auf und die Flüssigkeit enthielt SchwelcyanKalium und der durch CblorWasserstoff entstandene Niederschlag sah zwar dem ursprünglichen Körper sehr ähnlich, gab aber im Aetzkali gelöst kein Schwefelcyan-Kalium wieder.

Auch Parnell beobachtete die unmittelbare Auflösung in nicht gar zu concentrirter Kalilösung, in der Kälte jedoch nur theilweis, und erst beim Erhitzen vollständig. Aus der rothgelben Flüssigkeit sah er dann beim Erkalten eine braunschwarze, in Wasser und Weingeist unlösliche, wie Paracyan aussehende Substanz sich absetzen, und durch Säuren aus

der abgeklärten Flüssigkeit ein gelbes Gemeng von der gleichen braunschwarzen Substanz und Hydrothioncyansäure niederfallen; daneben fand sich in der Flüssigkeit schweflige Säure und Schwefelcyankalium. Unverändertes Pseudoschwefelcyan sah Parnell nur niederfallen, wenn das Aetzkali auf überschüssiges Pseudoschwefelcyan eingewirkt hatte, im umgekehrten Falle schlagen Säuren einen blassen gelben und lockeren Körper nieder. Ein dunkelbraunes Product haben Liebig und Völckel weder beobachtet, wenn eine dünne Kaliauflösung mit dem Pseudoschwefelcyan gekocht, noch wenn die obenerwähnte Auflösung des Pseudoschwefelcyans in Aetzkali zum Kochen gebracht und darin längere Zeit erhalten ward; nach Liebig wird hierbei Ammoniak entwickelt und mit Säuren unter Aufbrausen ein gelber Körper präcipitirt, der an kochendes Wasser einen beim Erkalten in gelbe Flocken sich wieder ausscheidenden Körper abgab; nach Völckel entwickelt sich mit Säuren Schwefelwasserstoff und Schwefelcyan Wasserstoff, und der entstehende Niederschlag liefert mit Weingeist ausgekocht einen gelbweissen Rückstand.

Aetzammoniak löst nach Wöhler nur wenig Pseudoschwefelcyan auf, und dasselbe geht beim Abdampfen vollständig wieder fort. Nach Liebig soll das Pseudoschwefelcyan zum grössten Theil sich auflösen. Nach Parnell soll das Ammoniak beim Kochen etwas Schwefelsäure aufnehmen, und das Ungelöste nun der Hauptmasse nach in Hydrothioncyansäure bestehen, wovon nur eine Spur in Auflösung gegangen sei.

Wöhler sah mit seiner Auflösung des Pseudoschwefelcyans in Aetzkali aus einer Bleiauflösung einen gelben Niederschlag entstehen, ebensolche aus Kupferoxydsalze und salpetersaurem Quecksilbersemioxyd, aus Silbersolution aber einen dunkelgelben.

Völckel erhielt aus seiner kalischen Auflösung des Pseudoschwefelcyans mit Bleizucker unter Ansäurung mit Essigsäure einen gelbbraunen Niederschlag, in welchen er 46,09% Blei und 10,55% Kohlenstoff fand; hiernach berechnet er die Formel $Pb_2C_9N_4S_8O$, nach welcher sich 46,53% Blei und 10,74% Kohlenstoff ergiebt; besser scheint zu passen $Pb_2HC_8N_4S_8O$ (wornach 46,21% Blei und 10,71% Kohlenstoff sich berechnet), obgleich die Zusammensetzung eines so vielstoffigen Körpers aus so wenigen Punkten nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann. Wie man diese Elemente zusammenzustellen habe, ist gar nicht aus den bisjetzt angestellten Versuchen und Beobachtungen zu ersehen. Wäre der Körper irgendwie verbindbar, so scheint, es müsste diese Eigenschaft in seinem Verhalten gegen Sulphide sich heraustellen. Allein hier zeigt sich eine sehr bemerkbare Verändrung des Körpers: mit den Lösungen von Kalium- und mit Baryum-Monosulphid zusammengebracht, geht er zwar leicht in Auflösung, aber auf Zusatz von Chlorwasserstoff erhält man den ursprünglichen Stoff nicht wieder, sondern einen gelbweissen, schleimigen Niederschlag, den man Hydrothiomellonsäure nennt und durch die Formel $H_4C_6N_4S_4$ vorstellt; die davon abfiltrirte Flüssigkeit färbt Eisensesquioxydsalze dunkelroth, woraus man auf Schwefelblausäure schliesst. Bei überschüssig angewandtem Pseudoschwefelcyan auf die genannten Monosulphide entband sich mit Chlorwasserstoff zwar Schwefelwasserstoff, aber doch wurden Bleisalze nicht dadurch geschwärzt; die von dem durch Chlorwasserstoff gebildeten Niederschlag abfiltrirte

Flüssigkeit färbte sich mit Eisensesquichlorid dunkelroth und setzte nach einiger Zeit einen gelblichweissen Bodensatz ab. Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium löst das Pseudoschwefelcyan auch auf; hier soll ein braunschwarzer Körper zurückbleiben, wovon Liebig nichts erwähnt; letztgenannter Chemiker giebt als Producte Mellonkalium und Schwefelkohlenstoff-Kalium ($KaS\,CS_2$) an. Jamieson schweigt ganz von letzterm Salze, führt aber dafür SchwefelcyanKalium, Kaliumpentasulphid und kohlensaures Kali auf; das Pseudoschwefelcyan betrachtet er $= C_2NS_2 + C_2NS_2H + HO$, sieht daher die Entstehung des SchwefelcyanKaliums aus dem zweiten Theil als selbstverständlich an und stellt die Zersetzung des ersten Theiles durch Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium in folgender Formel vor:

$$C_8N_4S_8,\ 4\,KaS\,HS),\ 6\,HO = KaH_3C_6N_4S_4,\ KaS_5,\ 2\,KaO\,CO_2,\ 7\,HS.$$

Man kann auch wagen, beide Wirkungen des Reagens zusammenzufassen, da die ideale Trennung des Schwefelcyans, wie sie Jamieson vornimmt, durch keinen einzigen Grund gerechtfertigt erscheint:

H_8	C_{16}	N_8	S_{16}	O_4,	2H	2O,	8Ka	8S	8HS	geben
	8	4	4				4	4		: SchwefelcyanKalium,
3	6	4	4				1			: SchwefelmellonKalium,
	2			4		2	2			: Kohlensaures Kali,
5			7		2				8 HS	: SchwefelWasserstoff,
			1				1	4		: Kaliumpentasulphid.

Jamieson nimmt Pentasulphid an, wie es scheint ohne experimentellen Beweis, als nur, dass überhaupt ein Hypersulphid entstehe. Gerhardt und Laurent leiten dieselben Producte vom Pseudoschwefelcyan nach ihrer Formel ab, ohne sie mit zugehörigen Kaliumverbindungen zu combiniren:

$$2\,H,\ C_6N_3S_6,\ 4\,HO = H_4C_6N_4S_4,\ 2\,HC_2NS_2,\ 2\,CO_2,\ 4\,S.$$

Nach dieser Manier ergiebt sich aus Jamieson's Formel:

$$4\,H_2C_4N_2S_4O = H_4C_6N_4S_4,\ 4\,HC_2NS_2,\ 2\,CO_2,\ 4\,S.$$

Aus der Menge der entstehenden SchwefelcyanVerbindung liesse sich, wie man sieht, die Richtigkeit der einen oder andern Formel für das Pseudoschwefelcyan ableiten; denn nach Jamieson müsste die Hälfte des Cyans daraus in das SchwefelcyanKalium übergehen, nach Laurent und Gerhardt nur ein Drittel. Auch mit Parnell's Formel lässt sich ein ähnliches Schema aufstellen, nämlich:

$$H_3C_{12}N_6S_{12}O,\ 3\,HO = H_4C_6N_4S_4,\ 2\,HC_2NS_2,\ 2\,CO_2,\ 4\,S.$$

Dahingegen will sich in dieser Hinsicht Völckel's Formel durchaus nicht fügen. Dass das oben aufgeführte SchwefelmellonKalium mit den neueren Vorstellungen über das Mellon nicht ganz übereinstimmt, braucht nicht weiter ausgeführt zu werden; und ebenso ist es klar, dass die Ungewissheit sowohl in experimenteller als auch in speculativer Hinsicht eine nicht geringe ist.

Verbindung des Cyans mit Selen.

Berzelius hat hierüber einen oberflächlichen Versuch angestellt und bekannt gemacht: Er erhielt eine dem SchwefelcyanKalium analoge Verbindung, als er CyanEisenKalium in einer Retorte mit Selen zusammen-

schmolz oder eine concentrirte Auflösung von CyanKalium mit überschüssigem gefälltem Selen kochte; beim ersten Verfahren soll sich neben Stickstoff auch Selenkohlenstoff entwickeln. Die wässrige Flüssigkeit, welche das SelencyanKalium enthält, liefert bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, Krystalle, welche „vollkommen denen von SchwefelcyanKalium gleichen". Bei Abschluss der Luft kann das Salz ohne Verändrung geschmolzen werden und dieses Schmelzen tritt bei Glühhitze ein. Die Auflösung giebt mit Säuren einen rothen Niederschlag, „der wie Selen aussieht". Aehnliche Niederschläge erzeugen auch alle Salze „mit schwächeren Basen".

Neuerlich sind von W. Crookes diese Versuche nicht blos wiederholt, sondern auch beträchtlich weiter geführt worden. Die Darstellung des SelencyanKaliums machte auch hier den Ausgangspunkt und dieselbe ward dahin abgeändert, dass man das CyanEisenKalium in beträchtlichem Ueberschuss über das Selen anwandte (3 entwässertes Salz auf 1 Selen). Die in einer Retorte zusammengeschmolzene grünlichschwarze Masse, ward mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Flüssigkeit mit Kohlensäure behandelt, um CyanKalium und cyansaures Kali durch Zersetzung zu entfernen; die vom kohlensauren Kali befreite Tinctur der Destillation unterworfen und die wässrige Auflösung des Rückstandes im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Der Rückstand in der Retorte bestand hauptsächlich aus „KohlenstoffEisen", neben unzersetztem CyanEisenKalium. Das Salz wird, wie von Berzelius, beschrieben; es ist zerfliesslich; bei Auflösung in Wasser wird viel Wärmestoff gebunden; die Fällung des Selens ist von Entwicklung von CyanWasserstoff begleitet. In verschlossenen Gefässen erhitzt kommt es noch vor dem Rothglühn in Fluss; die klare Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten krystallinisch; bei Luftzutritt geht die Zersetzung schon bei wenig über 100° an.

Die Auflösung des SelencyanKaliums in Wasser liefert mit essigsaurem *Blei* einen citrongelben Niederschlag, welcher in siedendem Wasser sich unter geringer Zersetzung auflöst; beim Erkalten erscheinen aus dieser Flüssigkeit citrongelbe Nadeln. Die Verbindung ist in Weingeist unlöslich. Zersetzt man dieses Salz durch Schwefelwasserstoff, so ist in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit ohne Zweifel *SelencyanWasserstoff* (HSe + CySe) enthalten; sie reagirt stark sauer und erleidet leicht eine Zersetzung, selbst beim Abdampfen im Vacuum, beim Stehen an der Luft, beim Kochen, bei Zusatz verschiedener Säuren: es wird Selen ausgeschieden und CyanWasserstoff gebildet. Die Flüssigkeit treibt aus verschiedenen kohlensauren Salzen Kohlensäure aus und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffgasentwicklung auf.

Mit dem SelencyanWasserstoff sind dargestellt worden *Selencyan-Natrium*, im Vacuum in kleinen blättrigen Krystallen anschiessend, leicht löslich; *SelencyanBaryum*, der KaliumVerbindung ähnlich, zerfliessend; *SelencyanStrontium*, in Prismen krystallisirend; *SelencyanCalcium*, sternförmig angehäufte Nadeln bildend; *SelencyanMagnesium* zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknend; *SelencyanZink* in luftbeständigen prismatischen Nadeln anschiessend. Mit *Eisen*sesquioxyd digerirt zeigte die Selencyan-Wasserstoff haltende Flüssigkeit keine Färbung, auch trat eine solche nicht bei Vermischung von SelencyanKalium mit Eisensesquioxydsalzen ein; eine

bei der Darstellung des SelencyanKalium einmal erhaltene blutrothe Färbung des alkoholischen Auszugs wird mit Bildung eines *SelencyanEisens* in Verbindung gebracht: die Färbung verschwand beim Aussetzen an der Luft unter Ausscheidung von Selen.

Die Auflösung des SelencyanKaliums erzeugt mit salpetersaurem *Silber* einen wie Chlorsilber aussehenden Niederschlag, offenbar $=$ AgSe $+$ CySe; aus ammoniakalischer Silberauflösung entstehen kleine atlasglänzende Krystalle. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, beinahe unlöslich in Ammoniak und kalten verdünnten Säuren; mit concentrirten Säuren wird Selen ausgeschieden; oxydirende Säuren lassen das Selen nicht zum Vorschein kommen.

Mit salpetersaurem *Kupferoxyd* giebt die nämliche Auflösung einen bräunlichen Niederschlag, der sich rasch zu schwarzem Selenkupfer und SelenWasserstoff (?) zersetzt.

Mit *Quecksilber*monochlorid liefert die Auflösung von SelencyanKalium gelbliche Krystalle, welche in kaltem Wasser sich wenig lösen, etwas leichter in heissem, noch besser in Weingeist und in verdünnter Salzsäure; letzte Auflösung scheidet nach einiger Zeit Selen aus. Die Zusammensetzung wird durch die Formel (HgSe $+$ CySe) $+$ HgCl ausgedrückt. Reines SelencyanQuecksilber war nicht zu erhalten.

O. Kypke und J. Neger haben im Laboratorium von Göttingen folgende Beobachtungen gemacht über die Einwirkung von Chlor auf SelencyanKalium (Ann. d. Ch. u. Pha. CXV. 207 ff.).

Bei Einwirkung von Chlor auf eine concentrirte Auflösung von SelencyanKalium in der Kälte scheidet sich zuerst ein rothgelbes, anfangs in der Salzlösung wieder verschwindendes Pulver aus; später wird die Ausscheidung bleibend, so dass die Flüssigkeit fast breiartig gesteht. Das Product gestaltet sich krystallinisch und „besteht dann aus kleinen rothen Prismen, mit schöner blauer Flächenfarbe“. Bei weiterer Einwirkung von Chlor wird das Product rasch schwefelgelb und bei gewisser Concentration auch krystallinisch. Hierbei erwärmt sich das Gefäss bedeutend und man muss daher für Abkühlung sorgen. Bei Verwandlung des rothen Körpers in den gelben entwickelt sich Gas, dabei Chlorcyan. Bei noch längerer Einwirkung des Chlors findet eine völlige Zersetzung (des SelencyanKaliums?) Statt, entweder wird Selen ausgeschieden oder es löst sich bei grösserer Verdünnung alles zu einer grünlichen Flüssigkeit auf, welche aber beim Abdampfen Selen abscheidet unter Entwicklung von SelenWasserstoff, woraus geschlossen wird, dass „durch Chlor sich nicht alles Cyan entfernen lässt“. Bei sehr grosser Verdünnung der Auflösung von SelencyanKalium findet letzter Effect sogleich statt.

Beide Producte entstehen auch bei Einwirkung von Salpetersäure und Untersalpetersäure auf SelencyanKalium, ja selbst durch den Sauerstoff der Luft. Sie sind im feuchten Zustande an der Luft beide sehr unbeständig und zersetzen sich unter Ausstossung eines höchst üblen Geruchs und Abscheidung von Selen ziemlich schnell; die rothe Substanz geht jedes Mal erst in die gelbe über. Daher ist das Sammeln und Trocknen so rasch als möglich vorzunehmen, letzteres unter Benutzung des Vacuums.

Die *rothe Substanz* bleibt an trockner Luft unverändert, zieht aber

leicht Wasser an, wird gelb und scheidet allmälig Selen ab. In der Hitze wird die Substanz zerstört. Wasser und Salzsäure lösen bis auf etwas rothes Selen auf. Schwefelsäure entwickelt CyanWasserstoff und scheidet momentan Selen ab. Concentrirte Salpetersäure erzeugt zunächst die gelbe Substanz, bei hinreichend langer Einwirkung löst sie Alles auf. Ebenso löst sich der Körper in Aetznatron, Ammoniak und CyanKalium vollständig auf: alle diese Lösungen erzeugen, stark verdünnt, angesäuert und mit Eisenchlorid versetzt momentan eine bläulich blutrothe Färbung, wodurch sich SelencyanWasserstoff zu erkennen giebt.

Wasserhaltiger, nicht wasserfreier Aether löst die rothe Substanz mit schön gelbrother Farbe auf; aus dieser Auflösung schiessen beim Verdunsten prachtvolle dunkelrubinrothe Krystalle mit blauem Schimmer an; dieselben scheinen rechtwinklige Prismen zu sein und besitzen einen unangenehmen Geruch, der vermuthlich von Selen- oder Selencyan-Aethyl herrührt. Das Abdampfen der ätherischen Lösung ist unter möglich vollständigster Abhaltung der atmosphärischen Luft vorzunehmen, daher am besten im Vacuum über Schwefelsäure, und, weil das Salz bei seiner Ausscheidung an den Wänden der Gefässe sich in die Höhe zieht, in mehr hohen als flachen Gefässen. — Alkohol löst die Substanz weit reichlicher, als Aether; die Lösung zersetzt sich aber wegen ihres Wassergehaltes in höherer Temperatur und kann daher auch nur im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewinnung von Krystallen abgedampft werden; dieselben haben den nämlichen unangenehmen Geruch, wie die aus Aether gewonnenen. Die alkoholische Lösung wird von Eisensesquichlorid geröthet. — Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen die Substanz nicht auf.

Die *gelbe Substanz*, jedenfalls ein Oxydationsproduct der rothen, zersetzt sich minder leicht wie diese. Im trocknen Zustande ist sie ein gelbes, abfärbendes Pulver, was in trockner Luft sich wohl hält, aber nicht in feuchter, wo es durch ausgeschiedenes Selen sich roth und schwarz färbt und allmälig zerfliesst. Bei möglich vollständigstem Luftabschlusse bis 130° erhitzt, schmilzt die Substanz und stösst sehr reichlich weisse Dämpfe aus, die an den kälteren Stellen des Gefässes zu weissen, das Licht stark brechenden und leicht sublimirbaren rhombischen Krystallblättchen verdichten; auch an der Luft verschwinden sie nach und nach und hinterlassen bei Gegenwart von Feuchtigkeit etwas Selen; in Wasser, Weingeist, Aether, Kali und Salpetersäure verschwinden sie. Man vermuthet, dass dieses Sublimat Selenkohlenstoff sei.

Die gelbe Substanz besitzt denselben unangenehmen Geruch wie die rothe. Wasser und Salzsäure scheiden augenblicklich Selen aus und beim Kochen entwickelt sich dem Geruch nach CyanWasserstoff. Concentrirte Schwfelsäure und Salpetersäure lösen die Substanz auf; aus der ersten Auflösung scheidet sich beim Verdünnen Selen aus. Weingeist und Aether lösen die Substanz auf, bis auf ein rothes, bald schwarz werdendes Pulver, was nur aus Selen zu bestehen scheint; die gelbe Lösung liefert beim Verdunsten gelbe Krystallnadeln, welche wohl identisch mit der gelben Substanz sind und sich in ganz gleicher Weise verändern und zersetzen, so namentlich sehr leicht schon durch die Feuchtigkeit der Luft. Die concentrirte ätherische Lösung verwandelt sich beim Erhitzen plötzlich unter Entwicklung von

CyanWasserstoff und dem Geruche nach von einer SelencyanäthylVerbindung in eine rothe krystallinische Masse, welche mit der beschriebenen rothen Substanz in Allem übereinkommt.

Die alkoholische Lösung der gelben Substanz röthet Eisensesquichlorid nicht; mit andern Metalllösungen bilden sich unter Selenausscheidung Selencyansalze und Cyanide.

Wie diese beiden Körper zusammengesetzt waren, diess zu ermitteln, ist bisjetzt nicht gelungen. Jeden Falles müssen sie mit ähnlichen Producten aus *Schwefel*cyanKalium analog sein und man stellt die rothe Substanz mit dem s. g. Pseudoschwefelcyan (Seite 285 ff.), die gelbe aber mit der Ueberschwefelblausäure (S. 257 ff.) zusammen.

Ein Cyan-Selenid, was nach der Formel Cy_2Se_2 zusammengesetzt gedacht wird, hat Linnemann in der gleichen Weise dargestellt, wie das entsprechende Sulphid. Es war mit letzterem bis zum Verwechseln gleich (cf. Seite 250 ff.)

Mellon.

Der Name *Mellon* ist vielleicht von der Farbe hergenommen: honigartig. Berzelius setzte dafür in Bezug auf Cy*an* den Namen Mell*an*, wie er die Namen Rube*an*, Flave*an* u. s. w. vorschlug. Man ist jetzt zum Theil bei dem ursprünglichen Mell*on* stehen geblieben; im Handwörterbuche d. r. u. angew. Chemie ist der Name Mell*an* angenommen.

Als Formel des Mellons wird zur Zeit am häufigsten C_6N_4 gesetzt, obgleich dieselbe aus den Grundversuchen unmittelbar sich nicht ergiebt: hauptsächlich ist es jetzt das vermeintliche Gesetz der paaren Aequivalente von Kohlenstoff, was C_3N_2 in C_6N_4 umwandeln heisst; die Annahme von $C_{12}N_8$ ist durch keine wirkliche oder vermeintliche Thatsache empfohlen. Neuerlich hat Liebig für das Mellon in Verbindung mit 3 R (weil mit 3 Ka oder 3 Ag) die Formel $C_{18}N_{13}$ angenommen.

Das erste Zusammensetzungsverhältniss wird hauptsächlich nach den früheren Angaben Liebig's angenommen. Die einzigen Chemiker, welche sich ausserdem der Untersuchung des Mellons unterzogen haben, Gerhardt, Laurent und Völckel, haben nicht blos ausser Kohlenstoff und Stickstoff auch Wasserstoff im isolirten Mellon gefunden, sondern auch das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Stickstoff anders bestimmt; ihre Analysen führen zur Formel HC_4N_3, welche einfachste Formel von Gerhardt und Laurent verdreifacht wird. Nach Liebig erhält man beim Glühen des Mellons ein Gasgemeng aus 1 Vol. Stickgas und 3 Voll. Cyangas und beim Verbrennen von rohem Mellon mit Kupferoxyd ein Gemeng von 3 Voll. Kohlensäure und 2 Voll. Stickstoff; Liebig liess früher keinen Körper für reines Mellon gelten, welcher dieses Verhältniss nicht darbot; Wasserstoff könne in dem Mellon wesentlich nicht enthalten sein, da es sich aus wasserfreien Materialien bilde, wie z. B. aus SchwefelcyanQuecksilber und bei Einwirkung von trocknem Chlor oder Antimontrichlorid auf SchwefelcyanKalium. Auf jeden Fall dürfte die neue Formel Liebig's für das MellonKalium ($K_3C_{18}N_{13}$) eine Wiederholung der Analyse des angeblichen reinen Mellons nothwendig machen. Völckel versichert zudem, aus dem SchwefelWasserstoffAmmoniak nie ein Product erhalten zu haben, worin über 37% Kohlenstoff enthalten gewesen: Die frühere Liebig'sche Formel ergiebt 39,13% Kohlenstoff und 60,87% Stickstoff.

Die Analysen von Gerhardt, Laurent und von Völckel haben folgende Werthe geliefert von Producten, die auf der bezeichn. Seite dieses Werkes erwähnt sind: dieselben waren vor der Analyse kurze Zeit geglüht (s. die nebenstehende Tabelle):

	H	C	N	
G. L. S. 216. 222.	1,8	36,0	62,2	100,0
V. 241.	1,58	35,57	62,85	100,00
V. 241.	1,89	32,49		
V. 241.	2,00	35,07		
V. 259.	7,71	36,52		
V. 259.	1,77	36,31	61,92	100,00
G. L. 259.	1,8	35,8	62,4	100,0
276.	1,7	36,4	61,9	100,0
G. L. 285.	1,77	35,73	62,50	100,00
V. 285.	1,42	31,63		
V. 285.	1,75	36,01		
V. 285.	1,91	37,02		
V. 285.	2,03	37,17		

Gentele stellt (J. f. pr. Ch. LXXIV. 196 ff.) das Mellon als Tricyanid des Stickstoffs vor, also NCy_3, und hat dazu keinen besondern Grund. Aus KSCyS könne $KaCyNCy_2$ entstehen und bei Einwirkung von Kalium auf Mellon bilde sich ebenso $KaCy\,NCy_2$; durch ChlorWasserstoff scheide sich Hydromellon aus, HCy + NCy_2, was z. B. 2HCy + FeCy entspreche; mit Kalilauge entstehe unter Ammoniakentwicklung aus dem Mellon mellonsaures (cyamelursaures) Kali = NCy_3 + 3CyO KaO; das schwefelsaure Melamin wird vorgestellt durch die Formel $H\,H_2N\,NCy_3 + HH_2N\,HO\,SO_3$ und von dergleichen grund- und nutzlosen Formelwerk ist der ganze Aufsatz voll.

Die Entstehung des Mellons ist ebenso wenig wie die des Cyans eine ursprüngliche, aus den Elementen; als einzige Quelle muss man fertig gebildete Verbrennungsproducte (mit Ausnahme der Oxyde und des Selenids), oder deren nächste Derivate mit noch unbekannter theoretischer Zusammensetzung betrachten. Sie braucht daher nicht speciell hier besprochen zu werden; es reicht wohl hin, auf die einzelnen Stellen des vorliegenden Buchs zurückzuweisen, wo davon Erwähnung gethan worden ist. Also auf

Seite 216: Chlorcyanamid, = $H_4C_6N_5Cl$, zerfällt beim Erhitzen in C_6N_4 und $H_3N\,HCl$.

Seite 221: aus CyCl + $2\,H_3N$ oder CyBr + $2\,H_3N$ (3 Aequiv.) entsteht unter ähnlichen Verhältnissen C_6N_4, neben $2\,H_3N$ und $3\,H_3N\,HCl$ oder $3\,H_3N\,HBr$.

Seite 222: aus $CyI\,H_3N$ (3 Aequiv.) entsteht C_6N_4 neben 3HI, $2\,H_3N$; ein Theil I wird frei, durch Zersetzung von HI.

Seite 232: 2 Aequiv. $H_3NHS\,C_2NS$ können $^1/_2C_6N_4$ neben $2\,H_3NHS$ und CS_2 liefern;

Seite 234: 4 Aequiv. KaS CyS geben mit trocknem Chlor nach Liebig (nicht nach Völckel) C_6N_4, 4KaCl und andre zum Theil unbekannte Körper.

Seite 236: 4 Aequiv. KaS CyS soll mit $SbCl_3$ zerfallen in C_6N_4 + Ka, 3 KaCl, $2\,CS_2$ und SbS_4. (Nach der neuen Formel für das MellonKalium müsste man annehmen, dass sich 13 Aequiv. KSC_2NS mit $3^1/_3$ $SbCl_3$ zersetzten in $K_3C_{18}N_{13}$, 10 KaCl, $3^1/_3$ SbS_3 und 8 CS_2.)

Seite 238: MonosulphocyanEisen giebt mit SchwefelcyanKalium: MellonKalium, Schwefelkohlenstoff und Eisenmonosulphid.

Seite 240: SchwefelcyanBlei vielleicht, wie

Seite 241: SchwefelcyanQuecksilber, wovon 4 Aequiv. in C_6N_4, 4 HgS und CS_2 aufgehen können; war Quecksilbersemisulphid im ursprünglichen Salze, so kommt noch metallisches Quecksilber zum Vorschein.

Seite 244: SchwefelcyanZink zersetzt sich in gleicher Weise wie das vorige Salz, nur muss das Schwefelzink (ebenso wie das Schwefelblei), da es nicht sublimirt wie Quecksilbermonosulphid, durch ChlorWasserstoff aufgelöst werden.

Die Derivate, bei deren Erhitzung Mellon entsteht, stammen alle vom CyanMonosulphid ab; es sind folgende: Ueberschwefelblausäure S. 257, Melam S. 265, Melamin S. 266, Ammelin S. 267, Ammelid S. 268, Poliēn S. 273, Pseudoschwefelcyan S. 285, Hydrothiocyansäure S. 283. Die Entstehung aus erstem und letztem Körper ist insofern unsicher, als aus der Ueberschwefelblausäure nach Liebig s. g. Hydromellon, nach Gerhardt weder Hydromellon noch Mellon sich bildet, nach Völckel aber ein Endproduct erhalten wird, was von diesem *Glaucēn* genannt wird und worin man allerdings Mellon annehmen könnte. Das Endproduct der trocknen Destillation der Hydrothiocyansäure ist nicht genauer untersucht, muss aber der Beschreibung nach für Mellon genommen werden.

Zersetzungen und Verändrungen des Mellons sind etwa folgende beobachtet worden.

Es ist merkwürdig, dass das Mellon eine so grosse Beständigkeit in der Hitze hat, worauf sich zum Theil seine Bildung und Darstellung gründet. Erst in einer Hitze, bei welcher grünes Bouteillenglas erweicht, zerfällt es in Cyangas und Stickstoffgas (3 : 1 so hat Liebig bis vor gar nicht langer Zeit kategorisch behauptet!); eine Auscheidung von Kohle, also ein Zerfallen in die beiden Elemente ist nirgends erwähnt. Nach der Angabe der Chemiker, welche Wasserstoff im Mellon gefunden haben, müssen natürlich auch wasserstoffhaltige Zersetzungsproducte zum Vorschein kommen, so CyanWasserstoff, Ammoniak u. A.

An der Luft erhitzt verschwindet das Mellon schon bei angehender Glühhitze, also offenbar durch Verbrennen des Kohlenstoffs durch den atmosphärischen Sauerstoff.

In trocknem Chlorgase erhitzt liefert das Mellon ein Gas, was sehr heftig riecht und die Augen stark angreift.

Mit Schwefel sehr gut gemengtes Mellon giebt beim Erhitzen bis zu der Temperatur, wo weisses Glas erweicht, kein Kohlenstoffsulphid.

Von zusammengesetzten Körpern, welche man auf Mellon hat einwirken lassen, ist zuerst Salpetersäure zu erwähnen. Dieselbe löst das Mellon langsam auf unter Entwicklung von Gas, worin man kein oder nur wenig Stickstoff gefunden hat; ausserdem werden als Producte nur Ammoniak und die S. 179 schon aufgeführte Cyanylsäure genannt. Zur Entstehung dieser Producte aus Mellon wäre aber blos Wasser nothwendig; denn $C_6N_4 + 6\,HO = H_3N + H_3C_6N_3O_6$. Hiermit ist zunächst die Gasentwicklung nicht erklärt; wenn man auch annehmen wollte, dass ein Theil des Mellons sich weiter zersetzte, so müsste sich eine beträchtliche Menge Stickstoffgas mit ent-

wickeln. Weiter ist gar nicht die Thätigkeit der Salpetersäure erklärt, insofern zur Darstellung der angegebenen Producte auch ebenso gut andre Säuren mitwirken könnten. Und endlich ist auch die hinter der Berechnung bleibende Menge von entstehender Cyanylsäure nicht ausser Acht zu lassen, wenn man auch die Gasentwicklung in Anschlag bringt. Aus der neuen Formel für Mellon ($C_{18}N_{13}$) lässt sich die Wirkung der Salpetersäure noch weniger erklären.

In kalter concentrirter Schwefelsäure verschwindet das Mellon, und aus der entstandenen Flüssigkeit soll es nach Liebig durch Wasser ohne Verändrung wieder ausgeschieden werden; nach Laurent und Gerhardt soll sich jedoch bei der Auflösung Ammoniak bilden, und der durch Wasser ausgeschiedene weisse Körper anders als das ursprüngliche Mellon sich verhalten.

Wie sich reines Mellon mit Aetzkalilösung verhält ist nicht erwähnt. Vom rohen Mellon wird angegeben, dass es schon in der Kälte „Hydromellon" abtrete. In kochender Aetzkalilösung löst es sich langsam vollständig auf, unter fortwährender Ammoniakentwicklung; beim Erkalten schiesst aus gehörig concentrirter Flüssigkeit ein Salz in langen, seideglänzenden Nadeln an, worin eine eigenthümliche Säure, die *Cyamelursäure* enthalten ist. Das Kalisalz schmilzt in höhern Temperaturen, ohne sich zu schwärzen, und liefert unter Entwicklung von Ammoniak cyansaures Kali. In Weingeist ist es unlöslich und kann dadurch aus wässriger Lösung gefällt werden. Aus der nämlichen Lösung erhält man auf Zusatz von Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure schwerlösliche Krystallschuppen, welche man für ein saures Salz hält. Was die Säure selbst und das Silbersalz betrifft, so ist zwar darüber Einiges schon S. 179 angeführt worden, Andres was später darüber zur Kenntniss gekommen ist, mag hier seinen Platz finden.

Für die durch Salpetersäure abgeschiedene Säure ward anfangs die Formel $H_3C_8N_5O_4 = 2\,HO + HC_8N_5O_2$ aufgestellt und die Entstehung aus dem Mellon ergäbe sich aus der Gleichung: $4\,C_6N_4 + 12HO = H_3N + 3\,H_3C_8N_5O_4$. Sie fiele zusammen mit der Säure, welche bei Einwirkung von Kali auf Völckels Poliën, $H_6C_6N_6$, entsteht. Man könnte sie betrachten $= HOC_2NO + C_6N_4$, mit nicht erheblichem Vortheil.

Henneberg, welcher zuerst genauer mit der Cyamelursäure sich beschäftigte, hat Folgendes über dieses Verändrungsproduct des Mellons mitgetheilt. MellonKalium wird mit Aetzkalilösung so lange unter neuem Zusatz von Wasser gekocht, bis bei gehöriger Concentration der Auflösung keine käsige Masse, sondern ein Brei von Krystallnadeln entsteht. Diese Krystalle werden erst mit Aetzkalilösung gewaschen, dann mit Weingeist und zuletzt aus kochendheisser Auflösung in Wasser krystallisirt. So erhält man beim Erkalten farblose, glasglänzende, prismatische Nadeln, welche lufttrocken gewogen bei 100 bis 120° C. über Schwefelsäure 6 Aequiv. Wasser verloren. Bei schwacher Glühhitze schmilzt das Salz, giebt dabei anfangs Ammoniak aus, später saure Dämpfe. Es löst sich bei 18° in 74 Th. Wassers auf, im Sieden nur in 1 bis 2 Th.; Weingeist löst nichts auf. Es reagirt stark alkalisch, und schmeckt anfangs wie Alkali, später bitter und kratzend.

Neutralisirt man die Mutterlauge dieses cyamelursauren Kalis mit Essigsäure, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, welcher, nachdem er mit kaltem, dann mit heissem Wasser gewaschen, darauf in Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung durch Essigsäure gefällt worden ist, alle Eigenschaften zeigt von *Ammelid*, $H_9C_{12}N_9O_6$, auch bei der Analyse als solches erkannt ward. Das Ammelid wird also neben der Cyamelursäure und dem Ammoniak aus dem Mellon unter Beitritt von Wasser beim Kochen mit Aetzkali gebildet. Es ist jedoch nicht möglich, die Verhältnisse herauszurechnen; es scheint, als wenn noch ein Product entstehen müsste; Henneberg hat Ameisensäure angenommen, welche jedoch Henneberg selbst nicht mit Bestimmtheit, Liebig aber auch nicht in Spuren auffinden konnte. Was Liebig später nachgewiesen hat, dass bei längerem Kochen der alkalischen Flüssigkeit das durch Salmiak fällbare Ammelid verschwand, dafür Melanursäure (bei Neutralisation mit Essigsäure erscheinend) auftrat, und endlich an die Stelle dieser nur Cyanursäure sich vorfand, wobei fortwährende Ammoniakentwicklung zu bemerken war, erklärt sich Alles aus der Einwirkung des Aetzkalis auf das Ammelid und die Melanursäure, steht also mit der ursprünglichen Veränderung des Mellons nur in entferntem Zusammenhange.

Die Unmöglichkeit, eine stimmende Rechnung über die Bildung der angegebenen Producte zu führen, bei Annahme der bisher als richtig angenommenen Formeln für die concurrirenden Stoffe, veranlasste Liebig zu erneuter Untersuchung der Zusammensetzung der Cyamelursäure, namentlich was ihren Wasserstoffgehalt betraf: es ward derselbe so gering befunden, dass er vernachlässigt werden konnte (0,12 bis 0,06%), und das Kalisalz bekam demgemäss die Formel: $3KaO + C_{12}N_7O_3$. Ausserdem bestimmte Liebig die Formel des MellonKaliums anders in neuster Zeit, nämlich $K_3C_{18}N_{13}$, mit welchen Grössen sich die Rechnung folgender Maassen stellt:

2 Aequ. MellonKalium und 18 Aequ. Wasser	2 Aequ. cyamelursaures Kali, 1 Ammelid und 3 Ammoniak =
$= K_6C_{36}N_{26}, H_{18}O_{18}$	$= K_6C_{24}N_{14}O_{12}, H_9C_{12}N_9O_6, 3H_3N$.

Versetzt man eine etwas erwärmte Lösung des eben beschriebenen Salzes mit Essigsäure, so scheiden sich beim Erkalten dünne, im Sonnenlichte irisirende Blättchen aus, welche nur $1/3$ Kali wie das erste Salz enthalten; beim Umkrystallisiren entstehen bei langsamer Abkühlung der in Siedhitze bereiteten Lösung concentrische Gruppen von Nadeln. Beim Erhitzen dieser Krystalle bis 120 oder 130° entweicht das HydratoidWasser, 4 Aequiv. ausmachend und der Rückstand giebt beim Glühen Dämpfe von Cyansäure aus, nebst einem weissen Sublimate; der nun bleibende gelbbraune Rückstand ist in Fluss gekommen; er löst sich in Wasser auf, nicht in Weingeist; die Auflösung liefert auf Zusatz von Essigsäure einen schleimigen Körper; das Filtrat enthält MellonKalium.

Fügt man aber der Auflösung des ersten Kalisalzes Salzsäure zu, so schlägt sich das Säure-Hydrat als weisses Pulver nieder; man löst nochmals in kochender verdünnter Salzsäure auf, worauf sich beim Erkalten die Säure in weissen krystallinischen Krusten ausscheidet; man bemerkt darin einzelne

Prismen mit pyramidaler Zuspitzung. Diese Krystalle enthalten 5 Aequiv. Wasser neben der Säure, welcher nach Henneberg die Formel $3HO + HC_{12}N_7O_3$, nach Liebig aber, wie gesagt, die Formel $3HO + C_{12}N_7O_3$ zukommt. Völckel hat noch mehr Wasserstoff angegeben, als Henneberg, das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Stickstoff aber ziemlich ebenso, da er nämlich die Formel $H_3C_8N_5O_4$ annimmt. Laurent und Gerhardt schlagen die Formel $H_4C_{12}N_8O_4$ für die Cyamelursäure vor, und dieser Berechnung konnte nichts Erhebliches entgegengesetzt werden, da der Stickstoff nicht bestimmt und 1 Aequiv. Stickstoff fast so gross ist als 2 Aequiv. Sauerstoff. Da diese Meinung nicht durch den kleinsten Versuch unterstützt war, konnte sie auf sich beruhen bleiben, natürlich auch Alles was davon abgeleitet ward; nach Liebigs Bestimmung des Stickstoffs ist sie gründlich beseitigt.

Die krystallisirte Säure giebt das HydratoidWasser bei 100 bis 120° vollständig ab; die so von Wasser befreite Säure nimmt in mässiger Glühhitze gelbe Farbe an, und gleichzeitig zeigen sich Dämpfe von Cyansäure und ein weisses Sublimat, was nicht untersucht ist, der Vermuthung nach Cyanursäure; der gelbe Rückstand wird für Mellon genommen.

Mit Salpetersäure gekocht liefert die Cyamelursäure einen weissen krystallisirbaren Körper, der für Cyanursäure ausgegeben wird.

Die Cyamelursäure löst sich bei 17° in etwa 420 Th. Wassers auf, leicht in heissem. Die trockne Säure hängt sich an die Finger sehr stark an.

Ausser den beschriebenen Verbindungen der Cyamelursäure mit Kali bestehen solche mit Ammoniak und Natron, und andre sind durch doppelte Verwandtschaft aus dem Kalisalze durch Praecipitation dargestellt worden.

Das dem ersten Kalisalze proportionale *Ammoniak*salz krystallisirt in Nadeln, ist in Wasser leicht auflöslich, und verwandelt sich an der Luft, indem es Ammoniak abgiebt, in s. g. saures Salz.

Das *Natron*salz krystallisirt in Nadeln, und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das *Baryt*salz durch Kochen einer Kalisalzlösung mit überschüssigem Chlorbaryum dargestellt, bildet, mit 1 Aequiv. Wasser verbunden, locker übereinander liegende, mikroskopische Nadeln, in Wasser schwer löslich, und giebt das Wasser bei 100° grössten Theils ab.

Das *Silber*salz, mit 2 Aequiv. Wasser verbunden, bildet eine weisse, leicht zerreibliche Masse, bei 300° noch eine Portion Wassers zurückhaltend.

Das *Kupfer*salz ist körnigkrystallinisch und zeigt bläulich weisse Farbe.

Mit *Eisensesqui*chlorid entsteht ein gelber, formloser, sehr aufgequollner Niederschlag, welcher mit manchem phosphorsauren Eisen Aehnlichkeit besitzt.

Diess sind die Erfahrungen, die man über die Zersetzungen und Veränderungen des Mellons bis jetzt gemacht hat.

Physikalische Eigenschaften des Mellons.

Das Mellon hat man noch in keiner Krystallform gesehen, sondern nur als leichtes, stark anhängendes Pulver, von stumpfgelber (mehr bräunlicher)

Farbe, ohne Geruch und Geschmack. Rohes Mellon sieht oft ziemlich dunkel gefärbt aus. Das Mellon ist in keiner Flüssigkeit ohne Verändrung auflöslich.

Chemisches Verhalten des Mellons.

Das Mellon hat man nur mit einem einzigen Körper bis jetzt direct verbunden, nämlich mit Kalium; selbst mit Natrium hat man es nicht zu verbinden versucht. Die Vereinigung ging unter Feuererscheinung vor sich.

Das Mellon zieht Kalium und ähnliche Körper auch aus mancher seiner Verbindungen an. Aus dem Oxyde des Kaliums wird das verbrennliche Element nicht angezogen; die wässrige Lösung des Kalis wenigstens veranlasst unter Wasserzersetzung eine Veränderung des Mellons. Das Chlorid des Kaliums scheint durch Mellon auch nicht verändert werden zu können, wohl aber giebt man diess vom Bromide an; desgleichen vom Iodide. Ob das Mellon reines SchwefelKalium zu zersetzen vermöge, ist nicht untersucht, und wäre doch deshalb zu untersuchen werth gewesen, als bekannt ist, dass SchwefelcyanKalium dadurch zersetzt wird. Ob Kaliumsalze, z. B. kohlensaures, sich durch Mellon zersetzen lassen, weiss man nicht.

Alle übrigen MellonVerbindungen (Mellonide?) hat man aus dem MellonKalium dargestellt.

Daher ist das *MellonKalium* vor Allem ausführlicher zu behandeln. Darstellungsmethoden desselben sind folgende angegeben.

Man schmilzt in einer Retorte SchwefelcyanKalium und trägt nach und nach etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ dem Gewichte nach rohes Mellon ein, wobei man das Feuer allmählig verstärken muss: es entwickelt sich Schwefel, ammoniakalische Producte und Kohlenstoffsulphid. Die anfangs dickflüssige Masse erhält man noch in Fluss, bei Glühhitze, so lange noch entzündbares, beim Brennen nach Schwefelbioxyd riechendes Gas entweicht, und schon anfängt sich CyanGas zu entwickeln. Wenn der Versuch gelungen ist, so erhält man beim Abkühlen Krystallgruppen aus feinen, sternförmig vereinigten Nadeln bestehend. Tritt diess nicht ein, so war die Temperatur nicht hoch genug, oder die Menge des Mellons zu gering. Die Masse wird mit siedendem Wasser behandelt: aus der heiss filtrirten Flüssigkeit bildet sich beim Abkühlen ein Brei von weissen, verfilzten Nadeln von wasserhaltigem MellonKalium, die durch Behandlung mit Weingeist und Umkrystallisiren vom SchwefelcyanKalium zu befreien sind.

Statt des rohen Mellons kann man auch Melam ganz in gleicher Weise anwenden. (Neuere Angaben darüber s. unten.)

Bei Benutzung von Glasretorten ist kaum Kieselsäure auszuschliessen: das Glas wird beträchtlich angegriffen. (Desgleichen auch Platin.)

Es ist auch empfohlen worden, SchwefelcyanKalium in einem bedeckten eisernen Gefässe in Fluss zu bringen, und etwa das $1^1/_2$ fache Gewicht gut getrocknetes SemisulphocyanKupfer (Cu_2S CyS) nach und nach einzutragen. Die Temperatur wird erhöht bis der Boden des Tiegels ins Rothglühen kommt. Man setzt so lange das Glühen fort, als sich noch SchwefelKohlenstoff entwickelt, und diese Entwicklung macht das Decken des Tiegels nothwendig. In die dicke, breiige Masse trägt man dann noch $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ trocknes kohlensaures Kali ein, wodurch die Masse unter Entwicklung von Kohlensäure dünnflüssig wird. Das kohlensaure Kali soll die Ausbeute von Mel-

lonKalium vermehren, man giebt nicht an warum? aber zur Erzeugung der Hauptmasse des Productes nicht nöthig sein. Die weitere Behandlung mit Wasser ist wie oben. Gerhardt konnte nach dieser Methode kein MellonKalium erlangen.

Für die Darstellung des MellonKaliums mittels Antimontrichlorids findet man folgende Vorschrift. 7 Th. SchwefelcyanKalium werden in einer hohen, weiten Porcellanschaale in Fluss gebracht. Wenn es ruhig fliesst, setzt man 3 Th. frisch geschmolzenes Antimontrichlorid in kleinen Portionen zu. Es entsteht ein starkes Aufblähen von Entwicklung von Schwefelkohlenstoff, der sich in der Regel entzündet, weshalb das Gefäss zu decken ist. Die rückständige rothbraune, blasige Masse ist zu zerreiben und in einem eisernen Tiegel unter Umrühren so lange zu erhitzen, bis ein Theil des gebildeten Antimontrisulphids in der breiartig erweichten Masse geschmolzen und am Boden sich angesammelt hat. Der Rückstand wird mit kochendem Wasser behandelt, und das Filtrat so lange mit BleioxydHydrat gekocht, als neue Portionen davon sich noch schwärzen; hierbei wird SchwefelKalium und SchwefelAntimon entfernt. Die klar filtrirte Flüssigkeit erstarrt bei gehöriger Concentration beim Abkühlen zu einem krystallinischen Brei von schneeweissem MellonKalium. Man bringt ihn auf ein Filter und presst zwischen zwei Ziegelsteinen aus; die trocken gewordene Masse wird wieder in der möglich kleinsten Menge heissen Wassers gelöst, und wieder so verfahren, wie vorher. Bei der dritten Krystallisation setzt man etwas Weingeist der Auflösung zu, bis eben anfängt eine Trübung zu entstehn; der beim Abkühlen entstehende Krystallbrei ist mit Weingeist auszuwaschen, bis Eisensesquichlorid kein SchwefelcyanKalium mehr anzeigt.

Statt des Antimontrichlorids kann auch Wismuthtrichlorid bis zum halben Gewichte des SchwefelcyanKaliums angewandt werden: es wird zu Pulver zerrieben dem schmelzenden Salze zugefügt.

Melam kann ebenfalls bis zum halben Gewicht in das geschmolzene SchwefelcyanKalium eingetragen werden; es muss langsam geschehn und die Hitze gemässigt werden; zu hohe Hitze ist schädlich; die entweichenden Gasblasen müssen mit blauer, nicht mit rother Farbe verbrennen: letztere zeigt Cyangas an, erstere rührt von verbrennendem SchwefelKohlenstoff her. Das Melam gewinnt man durch Erhitzung eines Gemisches von gleichen Theilen SchwefelcyanKalium und Salmiak in einer Porcellanschaale unter beständigem Umrühren, bis kein SchwefelKohlenstoffAmmoniak (H_3NHSCS_2), sondern blos Salmiak entweicht; der Rückstand wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und vor der Anwendung zu obigem Zwecke schwach geglüht.

Bei Darstellung des MellonKaliums aus Schwefel und gelbem Blutlaugensalz ist die Anwendung von kohlensaurem Kali, um gegen Ende des Processes die Masse leicht flüssiger zu machen, geradezu schädlich. Das Gemeng von trocknem, gelben Blutlaugensalz und dem halben Gewichte Schwefel wird anfangs nur schwach erhitzt und zum Fluss gebracht, wie zur Darstellung von SchwefelcyanKalium, dann aber einige Zeit lang noch stärker erhitzt; die erkaltete Masse wird erst mit Wasser ausgezogen, und im Ganzen so behandelt, wie oben angegeben. Kocht man den Abdampfungsrückstand des wässrigen Auszugs mit Weingeist, so setzen sich beim längeren Hin-

stellen an einen kühlen Ort weisse blumenkohlartige Massen von MellonKalium ab.

Im Falle dass das erhaltene MellonKalium gelb ist, ersetzt man die wässrige Auflösung mit Essigsäure, wodurch ein dicker, gallertartiger Niederschlag von schwefelhaltiger Substanz niederfällt; die filtrirte Flüssigkeit muss vor dem Abdampfen wieder mit kohlensaurem Kali schwach alkalisch gemacht werden. Ist jetzt das erhaltene MellonKalium noch gelb, so wird wieder mit Essigsäure angesäuert, mit Kohle digerirt, abermals neutralisirt oder schwach alkalisch gemacht und zur Krystallisation befördert.

Das MellonKalium krystallisirt aus dem feurigen Flusse in sternförmig vereinigten oder verfilzten Nadeln, die eine undurchsichtige Masse bilden; beim Abkühlen entstehende Hölungen finden sich mit feinen Nadeln besetzt. In solchem MellonKalium hat Liebig früher 28,51% Kalium, 26,10% Kohlenstoff und 0,07 bis 0,30% Wasserstoff angegeben, welcher letztrer als unwesentlich betrachtet wird; der Stickstoff war nicht direct bestimmt worden. Nach der von Liebig früher angenommenen Formel KaC_6N_4 berechneten sich die Procente 29,88 für Kalium und 27,44 für Kohlenstoff; oder wenn man den oben angeführten Versuchswerthen Liebigs den Stickstoff nach der aufgestellten Formel (40,60%) hinzurechnet, und den höchsten Wasserstoffgehalt (0,30%) annimmt, so ergab sich ein nicht gerechtfertigter Verlust von 4,5%. Nach den neuesten Angaben Liebigs gilt jedoch für das MellonKalium die Formel $Ka_3C_{18}N_{13}$; denn es gab

	das Exp.:		die Rechnung:
Ka	28,72 Mittel a. 4 Vers.	3	28,85
C	26,12 nach früheren Vers.	18	26,50
N	44,38 Mittel a. 4 Vers.	13	44,65
	99,22		100,00

Im Sauerstoffgasstrom gaben 1,6046 MellonKalium nur 0,0105 Wasser = 0,65% (nicht wie im Originale steht 0,06%), hiernach berechnete sich 0,07 Wasserstoff. (Ist hier nicht vom entstehenden Kali Wasser zurückgehalten worden?) Diese Angaben Liebigs sind nicht mit der Analyse L. Gmelins vom Bleimellonid zu vereinigen.

Das MellonKalium löst sich schwer in kaltem Wasser auf, bei gewöhnlicher Temperatur 2,67 in 100 Aq., in der Hitze viel mehr. Es krystallisirt auch aus heiss gesättigter Auflösung schwierig: eine warm gesättigte Auflösung kann Tage lang in der Kälte stehn, ohne zu krystalliren. Fremde Salze vermindern die Auflöslichkeit, unter andern auch das SchwefelcyanKalium; daher eine in der Kälte nicht krystallisirende Auflösung von MellonKalium augenblicklich Krystalle absetzt, sowie man ein paar Tropfen einer Auflösung von dem genannten Schwefelsalze zusetzt. In Weingeist ist das MellonKalium unlöslich, und dasselbe kann durch Weingeist ebenso gut ausgeschieden werden, wie durch SchwefelcyanKalium, vielleicht noch besser: anfangs tritt Trübung ein, später erscheinen Krystalle. Demohngeachtet scheint es in manchen Gemengen mit in weingeistige Auflösung überzugehen, dann, ist angegeben, scheidet es sich beim Verdunsten der Flüssigkeit in blumenkohlartigen Massen aus (s. b. den Darstellungen).

Die (kalte) Auflösung von MellonKalium schmeckt ebenso bitter wie

schwefelsaures Chinin, hat aber keine giftigen Wirkungen auf Menschen und Thiere.

Aus wässriger Auflösung krystallisirt eine Verbindung des MellonKaliums mit Wasser, am besten bei langsamer Abkühlung: die Krystalle sind ebenfalls Nadeln, weiss, seidenglänzend, büschelförmig vereinigt; eine gesättigte Auflösung gesteht beim Abkühlen zu einem krystallinischen Brei. In diesen Krystallen wurde von Liebig früher 25,41% Wasser aufgeführt, und dieser für 5 Aequiv. auf KaC_6N_4 genommen. Laurent und Gerhardt fanden in den gleichen Krystallen nach dem Trocknen 27% Kalium, durch welche Beobachtung sie zur Formel sich berechtigt glauben: $KC_6N_4 + HO$, welche Formel sie jedoch, aus sonst nicht haltbaren Gründen, verdoppelt annehmen, also $C_{12}N_8K_2H_2O_2$. Neuerdings konnte Liebig ein Hydratoid vom frühern Wassergehalte (25,41%) nicht wieder gewinnen, sondern nur eins von 18,06%, im Mittel von 12 Versuchen, woraus auf $K_3C_{18}N_{13}$ sich 10 Aequ. (18,09%) ergäben.

Das aus Wasser krystallisirte MellonKalium verliert einen Theil von Wasser schon an der Luft: die Krystalle verlieren ihren Glanz; bei 120° entweichen 4 Aequ. Wasser, das übrige erst bei 180° unter schwachem Aufblähen. Das rückständige MellonKalium kann in höheren Temperaturen in der Rothglühhitze in Fluss gebracht werden, ohne sich zu verändern; doch entwickelt sich später Stickstoffgas und Cyangas, und es bleibt CyanKalium zurück. Die Entwicklung von kohlensaurem und CyanWasserstoff-Ammoniak, welche L. Gmelin noch vor dem Schmelzen des Körpers beobachtet hat, leitet Liebig vom Wasser ab, was in niedrigerer Temperatur, als welche zum Schmelzen nothwendig ist, nicht sorgfältig genug entfernt worden sei. Beim Schmelzen an der Luft wird das MellonKalium oxydirt, ausser cyansaurem Kali entsteht noch ein schwerlösliches Kalisalz. Mit chlorsaurem Kali verpufft das MellonKalium beim Schmelzen unter Feuererscheinung und es bildet sich neben ChlorKalium und cyansaurem Kali ein aus Wasser in perlglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz. Mit Salpeter zusammengeschmolzen geht das MellonKalium langsam in cyansaures Kali über. Chlor erzeugt in einer wässrigen Auflösung von MellonKalium einen weissen schleimigen Niederschlag, dem Wasser einen Chlorgehalt nicht zu entziehen vermag, und der in Aetzammoniak sich unter Gasentwicklung auflöst. Platin wird von schmelzendem MellonKalium stark angegriffen.

Eine Auflösung von MellonKalium mit (concentrirter) Salzsäure vermischt, liefert einen gallertartigen durchscheinenden Niederschlag von sehr wechselnder Zusammensetzung. Giesst man aber eine mässig verdünnte Auflösung von MellonKalium in warme, verdünnte Salzsäure, so entsteht ein kreideartiger Niederschlag, welcher in kaltem Wasser nicht, wenig in kochendem löslich ist, leicht aber in einer Auflösung von essigsaurem Kali verschwindet. Derselbe gab, bei 100° getrocknet,

KaO	11,92 M. aus 2 Exp.	1	39,2	11,84
H	0,76	2	2,0	0,60
C	31,96	18	108,0	32,61
N	55,36 nicht bestimmt	13	182,0	54,94
			331,2	100,00

Mischt man eine in der Wärme gesättigte Auflösung von MellonKalium mit dem gleichen Volum von concentrirter Essigsäure, so krystallisiren beim Erkalten glänzende, schiefe rhombische Blättchen, welche in der Wärme verwittern; beim Kochen mit Wasser zersetzt sich dieser Körper in reines MellonKalium und in die kreideähnliche Substanz. Lufttrocken enthält der Körper 13,00 bis 13,07 Wasser, welches bei 150° sich vollständig austreiben lässt. So getrocknet gab derselbe

KaO	21,15 (Mittel von 22,07 und 20,24)	2	78,4	21,22	
H	0,43 (d. Verbrng in O-gas bestmt?)	1	1,0	0,27	
C	28,75	18	108,0	29,23	
N	49,67 = Verlust	13	182,0	49,28	
	100,00		369,4	100,00	

Das Wasser berechnet sich zu 6 Aequiv. = 12,75%.

Ueber die übrigen MellonVerbindungen sind die vorhandenen Angaben bei Weitem spärlicher.

MellonNatrium und *MellonWasserstoffAmmoniak* sind aus dem MellonBaryum dargestellt worden, indem man letzteres durch die resp. kohlensauren Salze zersetzte.

Die *AmmoniakVerbindung* erhielt man in Krystallen, welche denen der KaliumVerbindung vollkommen glichen. Das vorhandene Wasser wird in höhern Temperaturen ausgetrieben, bei stärkerer Erhitzung entweicht Ammoniak, und der gelbe Rückstand verhält sich wie MellonWasserstoff.

Die *NatriumVerbindung* krystallisirt in weissen, seideartigglänzenden Nadeln, welche sich in Wasser ziemlich leicht auflösen.

MellonBaryum wird durch Fällung von ChlorBaryum durch MellonKalium erhalten: es entsteht ein dicker, weisser Niederschlag, der in vielem kochenden Wasser sich auflöst und beim Erkalten in durchsichtigen kurzen Nadeln anschiesst; die Krystalle enthalten 6 Aequ. Wasser, wovon 5 Aequ. (20,9%) bei 130° entweichen.

MellonStrontium, wie das vorige Mellonid zu erhalten, und diesem ähnlich, löst sich leichter als dieses auf: die heiss gesättigte Auflösung erstarrt beim Abkühlen zu einem Krystallbrei.

MellonCalcium, wie die BaryumVerbindung darzustellen, bildet einen weissen, dicken Niederschlag, der noch leichter als das StrontiumMellonid in heissem Wasser verschwindet, und leicht krystallisirt. Die Krystalle enthalten 4 Aequiv. Wasser, wovon 3 Aequiv. (18,1%) bei 120° entweichen. Oxalsäure erzeugt mit dem MellonCalcium zwar einen Niederschlag von oxalsaurem Kalke, aber es bleibt eine Portion von Kalk ungefällt; es entsteht also ein s. g. saures Salz, ähnlich wie beim MellonKalium.

MellonMagnesium ist so leicht in Wasser löslich, dass bei Vermischung von Auflösungen von MellonKalium und von schwefelsaurer Magnesia nicht augenblicklich ein Niederschlag entsteht; erst mit der Zeit bilden sich weisse feine verfilzte Nadeln.

MellonBlei fällt auf Zusatz von MellonKalium zu salpetersaurem Blei (beides in Auflösung) als weisses Pulver nieder und ist durch Auskochen mit Wasser vom Kalisalze zu befreien. Beim Trocknen backt das Pulver zu einer weissen schweren Masse zusammen. Bei 20° an der Luft getrocknet enthält der Körper nach L. Gmelin 5 Aequiv. Wasser (19%), wovon

bei 100° 3 Aequiv. (11,1%), bei 120° im Ganzen 4 Aequiv. (14,13%) fortgehen. Bei weiterem Erhitzen an der Luft entweicht Wasser, Ammoniak und CyanWasserstoff, es bildet sich ein weisses Sublimat und der gelbe Rückstand färbt sich später rothbraun, kommt halb in Fluss und ist mit Bleikörnern durchsäet. Beim Erhitzen mit Vitriolöl kommt das Bleimellonid in ein Aufkochen, welches auch bei Entfernung vom Feuer fortdauert; es erzeugen sich viel saure Dämpfe und bei der Säure findet man viel Ammoniak.

L. Gmelin's Analyse der bei 22° an der Luft getrockneten Masse stimmt auf das Genaueste mit der Formel $PbC_6N_4 + 5HO$ überein; denn es gab:

Exp.	Pb 42,68	C 15,06	N 23,15	HO 19,11
Rchg.	(1) 43,04	(6) 14,97	(4) 23,28	(5) 18,71.

Dieser Versuch ist, wie schon bemerkt, mit den neuesten Angaben Liebig's nicht zu vereinigen.

MellonSilber wird beim Vermischen von Auflösungen von MellonKalium und von salpetersaurem Silber als ein weisser, gallertartiger Niederschlag erhalten, welcher bei 120° getrocknet wasserfrei ist. Liebig gab früher 53% Silber an, neuerdings fand er im Mittel von 10 Versuchen 52,48%, Gerhardt und Laurent fanden 52,2%; der Kohlenstoffgehalt ward früher von Liebig zu 17,0 bis 18,4% bestimmt, neuerdings im Mittel von 4 Versuchen zu 17,48%, von Gerhardt und Laurent zu 17,0 bis 17,8; den Wasserstoffgehalt fand Liebig zu 0,2 bis 0,3, neuerdings zu 0,033 bis 0,044%; Gerhardt und Laurent zu 0,4 bis 0,5%. Der Stickstoffgehalt, neuerlich von Liebig bestimmt, ergab sich zu 29,54%. Man erhält aber folgende Procente, je nachdem man zu Grunde legt die Formel

AgC_6N_4:	für Ag 54,57	C 18,17	N 27,26
oder $Ag_3C_{18}N_{13}$:	52,77	17,59	29,64

Quecksilbermonomellonid entsteht beim Vermischen von Auflösungen von Quecksilbermonochlorid und von MellonKalium. In der Kälte erscheint ein dicker gallertartiger Niederschlag, welcher beim Erwärmen zu einem weissen feinen Pulver zerfällt und nun in der Flüssigkeit sich lange schwebend erhält, eine Milch bildend: der Niederschlag enthält Kalium. Mischt man aber die beiden Auflösungen kochend miteinander, so entsteht erst nach ein paar Augenblicken beim Erkalten ein Niederschlag, welcher sich als kalifrei erweist. In dünnem CyanWasserstoff ist die Verbindung löslich; die Auflösung liefert beim Abdampfen einen weissen, in Wasser unlöslichen Rückstand, wohl MellonQuecksilber. Man nimmt an, der CyanWasserstoff bewirke die Auflösung des MellonQuecksilbers durch Bildung von CyanQuecksilber und MellonWasserstoff; beim Abdampfen finde aber eine Rückbildung in die ursprünglichen Körper Statt.

Der Niederschlag, welchen MellonKalium in einer Quecksilbersemioxyd-Auflösung erzeugt, ist dick und flockig, wird beim Trocknen grau und giebt beim Erhitzen metallisches Quecksilber ab, wobei wahrscheinlich das erste Mellonid entsteht.

Beim Erhitzen des MellonQuecksilbers erhält man Gemenge von Cyan- und Stickstoff-Gas nach folgenden Verhältnissen dem Vol. nach:

Vers. I.	177 Cy	+	86 N	=	8,232 : 4
II.	174 -		108 -	=	6,444 : 4
III.	182 -		68 -	=	10,708 : 4
IV.	320 -		112 -	=	11,428 : 4
Im Mittel	853 Cy	+	374 N	=	9,132 : 4.

Hiernach wird angenommen 4 Voll. N zu 9 Voll. Cy!

MellonKupfer, aus Kupfermonoxydauflösung gefällt, ist ein papageigrüner, in Wasser wenig löslicher Niederschlag, in welchem 5 Aequiv. Wasser angenommen werden (23,9% gefunden, 26,6 berechnet!); 4 Aequiv. gehen bei 120° fort.

In „*Kupferoxydul*salzen" entsteht durch MellonKalium ein citrongelber Niederschlag.

Auflösungen von *Zink* und *Kadmium* geben weisse Niederschläge.

*Eisenmonoxyd*salze werden weiss, etwas grünlich gefärbt,
*Eisensesquioxyd*salz dunkelgelb,
Kobalt blass rosenroth,
Nickel bläulichweiss,
Wismuth weiss,
Alaunerde und
*Titansäure*lösungen weiss,
Chromsesquioxyd bläulichweiss,
Goldtrichlorid gelblichweiss,
Platinbichlorid braungelb.

Noch ist über die Verbindung des Mellons mit *Wasserstoff* das Bekannte anzuführen. Alle früheren Angaben von L. Gmelin, Liebig, Gerhardt und Laurent sind jedoch zu übergehen, da sie immer Kalium haltende Körper betrafen. Man wollte sie durch Säuren aus dem MellonKalium darstellen, bekam jedoch hierbei nur die oben schon aufgeführten s. g. sauren Salze, Verbindungen von 1 oder 4 Aequiv. MellonWasserstoff mit 2 Aequiv. MellonKalium. Auch aus dem MellonKupfer (durch Zersetzung desselben mit SchwefelWasserstoff) war der MellonWasserstoff nicht rein zu erhalten, da die Kupferverbindung kaum kalifrei zu erhalten ist. Vergl. S. 266 über vermuthete Bildung aus Melam.

Liebig stellte neuerlich den *MellonWasserstoff* so dar, dass MellonQuecksilber, in verdünnter Blausäure aufgelöst, durch SchwefelWasserstoff zersetzt ward. Beim Abdampfen der Flüssigkeit entweicht Schwefel- und Cyan-Wasserstoff; die nun bleibende Lösung von MellonWasserstoff in Wasser schmeckt und reagirt sauer, lässt sich mit Weingeist ohne Trübung mischen und giebt mit kohlensaurem Kali unter Aufbrausen wieder MellonKalium. Beim Abdampfen in der Wärme oder in der Kälte, an der Luft oder im Vacuum, entstehen weisse Häute und Flocken; es bleibt endlich ein weisser, etwas krystallinischer Rückstand, der sich in Wasser nur zum Theil wieder auflöst; die entstandene Flüssigkeit giebt mit kohlensaurem Kali wieder „eine gewisse Menge" MellonKalium, durch Weingeist fällbar.

Der mit (wenig) MellonKalium verbundene MellonWasserstoff Gmelin's zeigt beim Erhitzen in einer Proberöhre schwaches Verknistern, entwickelt Wasser, viel CyanWasserstoff-Ammoniak, was im obern Theile der

Röhre sich ansetzt und bald sich bräunt; im untern Theile der Röhre findet sich ein weisses, undurchsichtiges festes Sublimat, was erst bei längerem Kochen sich in Kali auflöst; es hinterbleibt ein citrongelber Rückstand (wohl Mellon), welcher bei längerem Glühen bis auf eine KaliumVerbindung verschwindet. Es löst sich der Gmelin'sche MellonWasserstoff schnell und reichlich in concentrirter Salpetersäure und in Vitriolöl auf, in letzterem langsamer als in ersterer; beide Auflösungen werden bei Wasserzusatz milchig.

Das einzige Verbrennungsproduct des Mellons, was man bis jetzt vor sich zu haben glaubt, wäre ein *Sulphid*. Die Angaben darüber verdankt man Jamieson, kein andrer Chemiker hat weitere Versuche angestellt. Dieses vermeintliche Sulphid hat man erhalten bei Behandlung von Pseudoschwefelcyan mit SchwefelWasserstoff SchwefelKalium, worüber schon S. 289 das Nöthige angeführt worden ist:

H_8	C_{16}	N_8	S_{16}	O_4	2H	2O	8Ka	8S	8HS		geben:
3	6	4	4				1			1	SchwefelmellonKalium.
	8	4	4				4	4		4	SchwefelcyanKalium.
	2			4		2	2			2	Kohlensaures Kali.
5			7		2				8	15	SchwefelWasserstoff.
			1				1	4		1	KaliumPentasulphid.

Es ist nöthig die Auflösung 10 bis 12 Stunden lang im Sieden zu erhalten. Dann lässt man sie erkalten und versetzt sie mit Essigsäure: der entstehende Niederschlag ist ein Gemeng von SchwefelmellonWasserstoff und Schwefel; beim Abdampfen der Flüssigkeit gewinnt man noch einen Theil von SchwefelmellonWasserstoff. Um diese Verbindung, nach gutem Aussüssen, noch vom Schwefel zu befreien, löst man dieselbe in der Kälte in Aetzammoniak auf: nach einiger Digestion, um etwa entstandenes Schwefel WasserstoffAmmoniak abdunsten zu lassen, kocht man mit Kohle, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Säure einen schneeweissen Niederschlag erzeugt. Dieser Niederschlag ist nun der Annahme nach *SchwefelmellonWasserstoff* $= H_4 C_6 N_4 S_4 = HS + H_3 C_6 N_4 S_3$ oder wie man gewöhnlich schreibt: $H + H_3C_6N_4S_4$. In kaltem Wasser kaum, nur sehr wenig in siedendem Wasser löslich, schiesst der Körper aus dieser Auflösung beim Abkühlen in kleinen weissen Nadeln an. In Weingeist und Aether ist er so gut wie ganz unlöslich. Er ist geschmacklos und röthet Lakmus. Schon bei 140 bis 150° fängt Entwicklung von SchwefelWasserstoff an, bei weiterem Erhitzen bleibt endlich Mellon zurück. SchwefelWasserstoff entweicht auch, wenn man den SchwefelMellonWasserstoff mit Salzsäure und mit Schwefelsäure erhitzt; im Rückstande findet sich Cyanursäure. Auch beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht diese Säure.

Mit diesem s. g. SchwefelmellonWasserstoff treten verschiedene basische Oxyde in Wechselwirkung, immer zu je 1 Aequiv., so dass man anzunehmen hätte $RS + H_3C_6N_4S_3$; gewöhnlich schreibt man $R + H_3C_6N_4S_4$. Es sind folgende dargestellt worden.

SchwefelmellonKalium, $KaS + H_3C_6N_4S_3$, entstehend bei Auflösung des SchwefelmellonWasserstoffs in warmer concentrirter Aetzkalilauge bis zu vollständiger Sättigung, krystallisirt beim Abkühlen mit 3 HO in farb-

losen, glasglänzenden Prismen des klinorhomboidischen Systems, ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, verliert bei 100° einen Theil des Wassers, und giebt bei stärkerem Erhitzen SchwefelWasserstoff Ammoniak und CyanWasserstoff aus; der Rückstand löst sich in Wasser auf und liefert mit ChlorWasserstoff einen gallertartigen Niederschlag von unbekannter Zusammensetzung.

SchwefelmellonNatrium, wie die KaliumVerbindung dargestellt, krystallisirt mit 3HO in breiten, durchscheinenden, fettglänzenden Tafeln, bei rascher Abkühlung in kleinen, perlmutterglänzenden, wie Cholestearin aussehenden Blättchen.

SchwefelmellonBaryum, durch Kochen der WasserstoffVerbindung mit kohlensaurem Baryt darzustellen, krystallisirt mit 5HO in farblosen, diamantglänzenden Nadeln, welche leicht in Wasser sich auflösen.

SchwefelmellonStrontium, wie das vorige darzustellen, krystallisirt mit 4HO in grossen, wachsglänzenden Tafeln des klinorhomboidischen Systems.

SchwefelmellonCalcium krystallisirt mit 2HO in farblosen, glasglänzenden Säulen des klinorhombischen Systems, fast wie Axinit.

SchwefelmellonMagnesium krystallisirt mit 6HO in feinen, glasglänzenden Nadeln.

SchwefelmellonSilber, durch Praecipitation darzustellen, wird als ein voluminöser, flockiger weisser Niederschlag erhalten, welcher in Wasser unlöslich ist, am Lichte sich nicht schwärzt und bis 100° erhitzt sich nicht verändert.

Alle die Angaben sind mit den neusten Vorstellungen Liebigs nicht in Einklang zu bringen, insofern dem Mellon eine verschiedene Formel zukäme. Dann aber ist jeden Falles die Vorstellung ganz aufzugeben, dass man hier ein wirkliches Sulphid des Mellons vor sich habe. Der s. g. SchwefelmellonWasserstoff ist ohne allen Zweifel, soweit die Angaben Jamieson's mit denen von Liebig sich vereinigen lassen, neben die Verbindungen des Cyans mit SchwefelWasserstoff zu setzen: dafür spricht das gleiche Verhalten einer der letztern zu Blei und Silber und die Veränderungen, welche der SchwefelmellonWasserstoff mit Salzsäure und Schwefelsäure erleidet. Daher sollte der Name auch in *SchwefelWasserstoff-Mellon* umgewandelt werden.

Inhalt.

	Seite
Vorrede	V
Einleitung	
Namen des Cyans	1
Stellung des Cyans ganz im Allgemeinen	1
Bildung desselben	1
Zersetzung desselben	5
Physikalische Eigenschaften des Cyans	6
Chemisches Verhalten des Cyans ganz im Allgemeinen	7
Anhang: Paracyan	8

Verbindungen des Cyans mit verbrennlichen Körpern.

Allgemeines	12
Aufzählung der Cyanide in einer Tabelle	12
Bildung der Cyanide im Allgemeinen	12
Zersetzung derselben	13
Physikalische Eigenschaften der Cyanide	14
Ueber das chemische Verhalten der Cyanide gegeneinander	15
Aufzählung der Verbindungen zweier Cyanide in einer Tabelle	15
Verhältnisse in diesen Verbindungen in einer andern Tabelle	17
Zusammenstellung der Cyansalze mit den Salzen der übrigen Combustoren in einer Tabelle	20
Bemerkungen dazu	21
Verschiedene Ansichten über die Cyansalze (s. g. Doppelcyanide)	22
Neuere Formeln der Cyansalze	30

Betrachtung der einzelnen Cyanide und deren Verbindungen.

CyanWasserstoff	34
Natürliches Vorkommen, Bildung, Zersetzung	34
Beschreibung desselben	36
Chemisches Verhalten des CyanWasserstoffes	37
Verbindungen desselben mit den Chloriden von Titan, Zinn, Eisen, Boron und Antimon	40
CyanWasserstoffAmmoniak	41
Cyanide der Alkalimetalle	42
Bildung	42
Zersetzung	43
Beschreibung derselben	45
Chemisches Verhalten des Cyankaliums	45

Seite

Cyan Natrium . 46
Cyan Lithium . 46
Cyan-Baryum, -Strontium, -Calcium 46

Cyanide der Erdelemente 47

Cyanide der Silbergruppe (Pb, Ag, Hg, Cu, Zc, Cd) 47
Allgemeines. Proportionen, Bildung, Zersetzungen 47
Beschreibung . 51
Chemisches Verhalten im Allgemeinen 53
Verbindung der Cyanide mit anderen Verbrennungsproducten der eigenen Elemente:
Pb Cy mit PbO 53
Hg Cy mit HgO, mit HgCl, HgBr, HgI 54
Verbindungen mit Ammoniak: von AgCy, von Cu_2Cy und CuCy 54
Verbindungen des CyanSilbers:
mit CyanWasserstoff 56
„ „ Kalium 56
„ „ Natrium 56
„ „ Lithium 57
„ „ Baryum 57
„ „ Strontium 57
„ „ Calcium 57
„ den übrigen Cyaniden (PbCy, CuCy, HgCy, ZcCy, FeCy, MnCy, CoCy) 57
„ Sauerstoffsalzen, salpetersaurem Silberoxyd 57
„ Quecksilberoxyd . . . 57
Verbindungen des CyanQuecksilbers
mit CyanKalium 58
„ „ Natrium 58
„ „ Baryum 58
„ „ Zink 58
„ „ Silber 58
(Verhalten von KaCy und HgCy zu essigsaurem Blei, salpetersaurem Quecksilbersemioxid, schwefelsaurem Eisenmonoxyd, Eisensesquichlorid, Kupfermonoxydsol.) 58
Verbindungen des CyanQuecksilbers
mit Chloriden anderer Elemente als Quecksilber:
H_3NHCl, KaCl, NaCl, BaCl, SiCl, CaCl MgCl, ZcCl, MnCl, NiCl, CoCl . . . 59
„ Bromiden derselben Art:
KaBr, NaBr, BaBr, SrBr, CaBr 61
„ Iodiden derselben Art:
KaI, NaI, BaI, SrI, CaI 62
Verbindungen des CyanQuecksilbers
mit Sauerstoffsalzen: salpetersaurem Silber 63
„ Quecksilberoxyd . . . 63
„ Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen 63
schwefelsaurem Silber 64
chromsaurem Kali 64
oxalsaurem Quecksilbersemioxyd . . . 65
ameisensaurem Kali 65
„ Ammoniak 65
essigsaurem Natron 65
Verbindungen des Kupfersemicyanids
mit CyanWasserstoffAmmoniak 65
„ „ Kalium 66
„ „ Natrium 66
„ „ Baryum, Calcium, Magnesium 66

Seite

Verhalten der beiden Kaliumsalze zu verschiedenen Metallauflösungen:
(von Mn, Fe, Ni, Co, Zc, Pb, Ag, Ca, Ur, Sn, Bi) 67
Verbindung des Kupfermonocyanids mit Kalium 67
Verbindungen des CyanZinks
mit CyanWasserstoffAmmoniak 67
„ „ Kalium 68
„ „ Natrium 68
Verhalten des Kaliumsalzes zu verschiedenen Metallauflösungen (von Ba, Ca, Fe, Ni, Co, Pb, Ag, Cu, Hg, Cr, Al, Ti) . 68
Verbindung des CyanKadmiums mit CyanKalium 68
Verhalten dieses Salzes zu den Auflösungen
von Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Fe, Ni, Co, Mn
Zc, Cu, Pb, Ag, Hg, Bi, Sb, Sn, Au 69
Verbindungen des CyanKadmium mit Kupfer-Semicyanid und Monocyanid 69
Allgemeine Bemerkungen über die Verbindungen der Cyanide der Silbergruppe miteinander 70

Cyanide der Eisengruppe 71
Allgemeines. Proportionen 71
Bildungen im Allgemeinen 71
Zersetzungen . 72
Cyanide des Eisens
ihre Darstellung für sich 75
ihre Verbindungen mit einander 76
$3 FeCy + 2 Fe_2Cy_3$ (gemeines Cyanblau) 76
Darstellung 76
Analysen 77
Beschreibung 77
(Lösliches Cyanblau) 78
Zersetzung 78
$3 FeCy + Fe_2Cy_3$ (Turnbull's Blau) 80
Darstellung 80
Beschreibung 80
Analysen 81
$FeCy + Fe_2Cy_3$ (Pelouze's) 82
4 oder 6 $FeCy + Fe_2Cy_3$ (Fresenius') 82
(Zurückgewiesen auf Seite 71.)
Williamson's Verbindungen 82
Einige allgemeine Bemerkungen über die Verbindung beider Eisencyanide 84
Cyanide des Mangans 86
Cyanide des Kobalts 86
Cyanide des Nickels 86
Cyanide des Chroms 87
Verbindung der Cyanide der Eisengruppe mit andern Cyaniden:
mit CyanWasserstoff 87
Verbindungen der Cyanide der Eisengruppe mit andern Cyaniden (Cyanbasen) 89
Allgemeines (Blutlaugensalzfabr.) 90
Darstellung dieser Salze 91
Zersetzung
durch Licht, Electricität, Wärme 92
„ die Combustoren 96
„ Sauerstoffsäuren 97
„ oxydirende Sauerstoffsäuren 98
„ Hyperoxyde 98
„ basische Oxyde 99

Seite

Zersetzung
durch Verbrennungsproducte d. Hg 99
" " d. Ag 99
" " d. Cu 100
" " d. Zc und Cd . . . 100
" verschiedene Salze und Verbrennungsproducte anderer Körper 100

Eigenschaften der Cyansalze der Eisengruppe:
Salze der Monocyanide:
MonocyanEisen-Salze
von Ammoniak 101
" Kalium 101
" Natrium 102
" Baryum 102
" Strontium 103
" Calcium 103
" Magnesium 103
" Beryllium 103
" Yttrium 103
" Th, Zr, Al. 103
" Blei 103
" Silber 103
" Quecksilber 104
" Kupfer 104
" Zink 105
" Cadmium 105
" Mangan 106
" Kobalt 106
" Nickel 106
Verhalten des MonocyanEisenKaliums zu Auflösungen von CeO, UrCl, Ur_2O_3, CrCl, Cr_2O_3, VO_2, VO_3, MoO, MoO_2, MoO_3, WO_3, TaO_2, TiO_2, SnO, SnO_2, Bi_2O_3 106
MonocyanMangan- und MonocyanKobalt-Salze . 107
MonocyanNickel-Salze
von Ammoniak 107
" Kalium 107
" Natrium 107
" Lithium 107
" Baryum 107
" Strontium 107
" Calcium 107
" Magnesium 107
Verhalten des MonocyanNickelKaliums zu Auflösungen von PbO, AgO, CuO, CoO, FeO, Fe_2O_3 108
Salze der Sesquicyanide der Eisengruppe:
SesquicyanEisen-Salze
von Ammoniak 108
" Kalium 108
" Natrium 109
" Baryum 109
" Calcium 109
" Blei 109
" Silber 109
" Kupfer 110
" Zink 110
Verhalten des SesquicyanEisenKaliums zu Auflösungen von Hg, Cd, Mn, Co, Ni, Ur_2O_3, VO_2, SnCl, SnO_2 . . 110
SesquicyanMangan-Salz von Kalium 110

Seite
Verhalten desselben zu Auflösungen von Pb, Ag, CuO, Zc, Cd, Fe 111
SesquicyanKobalt-Salze
von Ammoniak 111
„ Kalium 111
„ Natrium 111
„ Baryum 111
„ Blei 111
„ Silber 111
„ Kupfer 112
„ Nickel 112
Verhalten des SesquiKobaltKaliums zu Auflösungen von Hg, Zc, Mn, Fe, Ur, Cr, Sn, Ti 112
SesquicyanChrom-Salz von Kalium 112
Verhalten dieses Salzes zu Auflösungen von Ba, Pb, Ag, Cu, Hg, Zc, Co, Fe 112
Nitroferrocyanide 113
Tabellarische Zusammenstellung aller analysirten Verbindungen dieser Art 115
Darstellung derselben 117
Beschreibung derselben von Ammon 117
Kalium 117
Natrium 117
Baryum 118
Calcium 118
Blei 118
Silber 118
Quecksilber 118
Kupfer 118
Zink 118
Eisen 118
Nickel 119
Kobalt 119
Wasserstoff 119
Zersetzungen derselben 119
Verbindungen der einfachen Cyansalze der Eisengruppe mit einfachen Verbrennungsproducten:
mit Wasser (Uebersicht) 121
mit den Oxyden des in der Base enthaltenen Elements . 121
mit Schwefelsäure 122
mit einfachen Cyaniden anderer Elemente (HgCy) . . . 122
mit Ammoniak 122
Verbindungen zweier einfacher Cyansalze dieser Gruppe:
Doppelsalze 125
von Monocyan-Eisen 126
von Sesquicyan-Eisen 128

Cyanide des Platins und seiner natürlichen Begleiter 129

CyanIrid: Sesquicyanid 130
Verbindungen desselben mit CyanWasserstoff 130
Kalium 131
Baryum 132
Verhalten dieses Salzes zu den Auflösungen von PbO, Hg_2O, CuO, ZcO, FeO, Fe_2Cl_3 132

Cyan-Rhodium: Sesquicyanid 132
Verbindung desselben mit CyanKalium 133
Verhalten dieses Salzes mit den beim Irid erwähnten Auflösungen 133

Seite

CyanRuthenium: Monocyanid 133
Verbindungen desselben mit CyanKalium 133
CyanWasserstoff 133
Verhalten des Kaliumsalzes zu den Auflösungen von PbO, Hg_2O, AgO, ZcO, CdO, CuO, FeO, Fe_2Cl_3, $PtCl_2$. . 134

CyanOsmium: Monocyanid 134
Verbindungen desselben mit CyanKalium 134
Baryum 135
BaryumKalium 135
Eisensesquicyanid 136
Wasserstoff 136

CyanPalladium: Monocyanid und Bicyanid 136
Verbindungen des Monocyanids mit Wasser 137
„ Ammoniak 137
„ CyanKalium 138
„ „ Natrium 138
„ „ Baryum 138
Verhalten des Kaliumsalzes zu den Auflösungen von PbO, AgO, CuO, FeCl und Fe_2Cl_3 138
Verbindung des Bicyanids mit CyanKalium 138

Cyanide des Platins: Proportionen 138
Bildung und Zersetzungen 139
Monocyanid: Beschreibung 140
Verbindungen mit CyanWasserstoff 141
CyanWasserstoffAmmoniak 141
„ Kalium 141
„ Natrium 143
„ Lithium 143
„ Baryum 143
„ Strontium 143
„ Calcium 143
„ Magnesium 144
„ Blei 145
„ Silber 145
„ Quecksilber 145
(Verbindung des MonocyanPlatinQuecksilber mit salpetersaurem Quecksilbersemioxyd) 146
CyanKupfer 146
„ Cadmium 146
„ Zink 146
Verhalten des Kaliumsalzes zu den Auflösungen von FeO, Fe_2O_3, BiO_3, SnO und SnO_2 146
Verbindung des Platinmonocyanids mit Ammoniak 147
Verbindung der MonocyanPlatinsalze mit Ammoniak . . . 147
Doppelsalze der MonocyanPlatinSalze 148
Bicyanid:
Verbindungen mit CyanKalium und dem MonocyanPlatinKalium (gewöhnlich als SesquicyanPlatinKalium betrachtet) . . 148
Analoge Verbindungen mit CyanWasserstoffAmmoniak . . . 150
„ Natrium 150
„ Lithium 150
„ Baryum 150
„ Magnesium 151
„ Blei 151
Verhalten des Kaliumsalzes zu den Auflösungen von Ag, HgO, CuO 151

Seite

Verbindungen des Platinbicyanids mit ChlorKalium 151
mit ChlorWasserstoffAmmoniak 151

Cyanide von Zirconium, Tantal, Titan, Zinn 152

Cyanide des Goldes. Proportionen 153
Darstellung der beiden Cyanide 153
Zersetzungen 154
Monocyanid. Beschreibung desselben 155
Verbindungen mit CyanWasserstoff 155
„ Ammoniak 156
„ CyanWasserstoffAmmoniak 156
„ „ Kalium 156
„ „ Calcium 156
Verhalten des Kaliumsalzes zu den Auflösungen von FeO, MnO, ZcO, CuO, AgO, HgO, PbO, SnO, SnO_2 157
Tricyanid.
Verbindungen mit CyanWasserstoff 156
„ „ Ammoniak 157
„ Kalium 157
Verhalten des Kaliumsalzes zu $AgONO_5$, und des CyanSilberKaliums zu Goldtrichlorid 158
Verhalten des TricyanGoldKalium zu Hg_2O NO_5 158

Cyanide der Stickstoffgruppe 158

Verbindungen des Cyans mit den Combustoren.

Allgemeines . 160
Bildung der Verbrennungsproducte 160
Zersetzungen . 161

Betrachtung der Verbrennungsproducte des Cyans im Besondern 162

Die Verbindungen des Cyans mit Sauerstoff 162
Allgemeines . 162
I. Monoxyd. CyansäureHydrat 163
Bildung und Darstellung derselben 163
Zersetzungen 164
Cyamelid (unlösl. Cyanurs.) 165
Cyansäure-Chlorwasserstoff 166
Cyansaure Salze:
von Ammoniak 167
Verhältniss zum Harnstoff 167
Cyanamid (Melamin, Cyanuramin) 168
Param (Paracyanamid) 168
Dicyandiamid, Dicyandiamidin 169
von Kali . 170
„ Natron 171
„ Baryt . 171
„ Kalk . 171
„ den Erden 171
„ Bleioxyd 171
„ Silberoxyd 172
„ QuecksilberSemioxyd 172
„ Kupfermonoxyd 172
„ Eisen . 172
Erster Zusatz: Cyanursäure.
Bildung . 173
Eigenschaften 174

Seite
Zersetzungen 174
Cyanursaure Salze: tabellarische Uebersicht 175
Ammoniak 175
Kali (2 Salze) 175
Natron . 175
Baryt (2 Salze) 175
Kalk . 176
Blei . 176
Silber . 177
Doppelsalze: Silber mit Ammon 178
„ mit Kali 178
„ mit Blei 178
Kupfer mit Ammoniak 179
Zweiter Zusatz: Cyanylsäure 179
II. Cyantrioxyd. Knallsäure 179
Bildung und Darstellung derselben 179
s. g. knallsaure Salze:
von Silber (neutr. Salz: Knallsilber) 180
(s. g. Silberknallsäure) 181 u. 184
Zersetzungen durch Imponderabilien 181
durch Combustoren 181
durch Combustibilien 181
durch Verbrennungsproducte d. Wasserstoffe
durch Oxyde: Säuren 183
Basen 183
durch Chloride 183
durch Cyanide (K_2FeCy_3) 183
s. g. silberknallsaure Salze:
von Ammoniak 184
Kali 185
Natron 185
Baryt 185
Strontian 185
Kalk 185
Magnesia 185
Zink 185
Quecksilbermonoxyd 185
von Quecksilber (neutr. Salz: KnallQuecksilber) 185
Zusammensetzung, Analysen 185
Zersetzungen durch Imponderabilien 186
durch Combustoren 186
durch Combustibilien 187
durch Verbrennungsproducte d. Wasserstoffs 187
durch Oxyde: Säuren 187
Basen 187
durch Chloride und Jodide 188
(Isocyanursäure oder Fulminursäure)
deren Salze
von Kali 189
„ Natron 189
„ Ammon 189
„ Baryt 190
„ LiO, CaO, MgO 190
„ CdO, PbO 190
„ Silberoxyd 190
„ Hg_2O, HgO 190
„ Kupferoxyd und Ammoniak . . 190
„ FeO 191

Seite
deren Hydrat 191
deren Verbindung mit Harnstoff 191
Anilin 191
Aether 191
deren Zersetzungen 191
(TrinitroAcetonitril) 192
Nebenproducte bei Bildung der Isocyanursäure . . 193
Quecksilberknallsaure Salze (?) 194
von Kupfer (Knallkupfer) 194
von Zink (Knallzink) 195
KnallzinkWasserstoff (Zinkknallsäure) 195
Zinkknallsaure Salze:
von Ammoniak 196
„ Kali 196
„ Natron 196
„ Baryt 196
„ Strontian 196
„ Kalk 196
„ Magnesia 196
„ Alaunerde 196
„ Blei 197
„ Silber 197
„ Quecksilber 197
„ Eisen 197
„ Nickel 197
„ Kobalt 197
„ Chromsesquioxyd 197
„ Palladium 197
„ Platin 197
„ Gold 197
von Eisen (KnallEisen) 198
von Nickel (KnallNickel) 198
Allgemeine Betrachtungen über diese Körper: verschiedene Ansichten von ihrer Zusammensetzung 198

Verbindungen des Cyans mit Chlor, Brom und Iod.

Allgemeines 213
Darstellung der Chloride 214
Zersetzungen derselben, unter andern auch die Producte mit Ammoniak: ChlorcyanAmmid 216
Darstellung des Bromids 216
Darstellung des Iodids (KaI + CyI) 217
Zersetzungen beider 217
Eigenschaften der drei Chloride in einer Tabelle 218
Eigenschaften des Bromids und Iodids in einer Tabelle mit denen des entsprechenden Chlorids zusammengestellt . . . 219
Verbindungen dieser Combusten HCy + Cy_2Cl_2, KaI + CyI, CyCl + Fe_2Cl_3, + $SbCl_5$, + $BoCl_3$ 220
mit Wasser 221
Anhang: Chlorcyanöl 222

Verbindungen des Cyans mit Schwefel.

Allgemeines 224
Bildung, Anzahl der Sulphide 224

Monosulphid.

Ueber die Annahme von Rhodan 225
Bildung, nur in Verbindung mit andern Sulphiden 227
Zersetzungen 228

Seite

Verbindungen mit andern Sulphiden
mit SchwefelWasserstoff (Schwefelblausäure) 228
Bildung und Darstellung 229
Beschreibung 230
Zersetzungen 231
mit SchwefelWasserstoffAmmoniak 231
Beschreibung 231
Zersetzungen 232
Darstellung 232
mit SchwefelKalium: Beschreibung 233
Zersetzungen 233
mit SchwefelNatrium 237
„ „ Baryum 237
„ „ Strontium und Calcium 237
„ „ Magnesium 237
Verbindung aller dieser Salze mit HgCy 238
mit SchwefelYttrium und Aluminium 238
„ dem Monosulphide von Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt . 238
Verbindungen der Nickel- und Kobalt-Salze mit Ammoniak 238
mit dem Sesquisulphid von Eisen 238
„ Chrom, dessen Verbindung mit Ammoniak 238
„ Uran 238
„ SchwefelBlei 238
Verbindung des Bleisalzes mit PbO 238
mit SchwefelSilber 241
Doppelsalz mit dem Kaliumsalze 241
Ammoniumsalze 241
mit Quecksilbersemisulphid 241
„ Quecksilbermonosulphid 241
Verbindung des MonosulphidSalzes mit Quecksilbermonoxyd 242
„ SchwefelcyanKalium 242
mit Kupfersemisulphid 242
„ Kupfermonosulphid 242
Beschreibung, Darstellung, Zersetzungen 242
Verbindung mit dem Kaliumsalz 243
Verbindungen beider Kupfersalze miteinander 244
mit Ammoniak 244
mit SchwefelZink 244
Verbindung mit Ammoniak 244
mit SchwefelCadmium 244
Verbindung mit Ammoniak 245
mit SchwefelWismuth 245
„ SchwefelZinn 245
„ Platin-Mono- und Bi-Sulphid 245
Doppelsalze des BisulphocyanPlatins
mit SchwefelcyanKalium 245
„ „ WasserstoffAmmoniak 246
„ „ Natrium 246
„ „ Baryum 246
„ „ Blei 246
„ „ Silber 247
„ „ Quecksilbersemisulphid 247
„ „ Kupfermonosulphid 247
„ „ Eisenmonosulphid 247
„ „ Eisensesquisulphid 248
„ „ Wasserstoff (beim Blei) 247
Doppelsalze des MonosulphocyanPlatins
mit SchwefelcyanKalium 248

Seite

Doppelsalze des MonosulphidcyanPlatins
mit SchwefelcyanBaryum 248
„ „ Blei 248
„ „ Silber 248
„ „ Kupfermonosulphid 248
„ „ Quecksilbersemisulphid 248
„ „ Eisenmonosulphid 248
„ „ Wasserstoff (bei Baryt) 248
Verbindungen des MonoSulphocyanPlatins mit Ammoniak . 248

Erster Anhang zum Cyanmonosulphid.

Isolirtes Cyanmonosulphid, CyS, od. Bicyanbisulphid, Cy_2S_2 250
Darstellung, Zersetzungen 250
Beschreibung 251
Verbindung mit Ammoniak 251
Nachträgliches. Zersetzungsproduct des Cyansulphids durch Wasser 252
Bildung des Cyansulphids aus S_2Cl und HgCy 252
Versuche zur Darstellung des Rhodans (?) 253

Zweiter Anhang zum Monocyansulphid.

Cyanmonosulphid mit 2 Aequ. SchwefelWasserstoff, Hydrothion-Schwefelblausäure Zeise's 253
Darstellung des Ammoniaksalzes 253
Beschreibung desselben 254
Zersetzungen desselben 254
Darstellung der entsprechenden Salze von Kalium, Baryum, Calcium 255
Reactionen des Ammoniaksalzes auf salpetersaures Blei . . . 255
Silbersolution 255
Kupfermonoxydsalze . . 255
Quecksilberoxydsalze . . 255
schwefelsaures Zink . . 256
Eisensesquioxydsalze . . 256
Bisulphid . 256
1. Ueberschwefelblausäure 257
Darstellung, Eigenschaften 257
Zersetzungen 258
Ueber die Zersetzungsproducte d. Ueberschwefelblausäure und des SchwefelcyanWasserstoffAmmoniaks in höhern Temperaturen 259
Aus Ueberschwefelblausäure:
Hydromellon, HS, CS_2, S, n. Liebig 259
HS, HSCyS, H_3NHSCS_2, $H_3NHSCyS$, S, viel H_3N und Poliën (Ammelin) n. Gerhardt 259
nach Völckel:
bei 140° S und HSCyS 260
„ 145° $H_3NHSCyS$, CS_2, S und Melënsulphid . . . 260
„ 150° Xanthënsulphid . . . 260
„ 160° Ausser andern Producten Phaiënsulphid . . . 261
„ 170° Xuthënsulphid . . . 261
Ausserdem in Aq. lösl. α und β 262
„ 170° bis 200° u. A. Leucënsulphid . . . 263
über 225° u. A. Poliën 265
Aus SchwefelcyanWasserstoffAmmoniak:
nach Liebig H_3N, CS_2, H_3NHS und H_3NHSCS_2, S und Melam 265
Aus Melam: Melamin (Cyanuramid) 266
Ammelin 267
Ammelid 268
Cyanursäure 269
Mellon 269

Seite

nach Völckel:
bei 205° CS_2, H_3N u. A. 269
bei 260 bis 270° unter Anderm: Alphēnsulphid . . . 270
Phalēnsulphid . . . 270
Phelēnsulphid 271
Argēnsulphid 271
bei 300° Poliēn 273
Ammelēn 274
Cyamelursäure 275
Albēn 275
Glaucēn 276
2. Cyanbisulphid mit 2 Aequiv. SchwefelWasserstoff: Hydranzothin 277
Trisulphid 278
Erster Anhang zum Schwefelcyan 279
Verbindungen des Cyans mit SchwefelWasserstoff 279
Anderthalb-HydrothionCyan 280
Zweifach „ 281
Zweiter Anhang zum Schwefelcyan 283
Hydrothiocyansäure 283
Dritter Anhang zum Schwefelcyan 285
Pseudoschwefelcyan 285
Verbindung des Cyans mit Selen 289

Mellon.

Name . 294
Zusammensetzung 294
Entstehung und Darstellung 295
Zersetzung und Veränderung 296
Cyamelursäure 296
Physikalische Eigenschaft des Mellon 298
Chemischer Verhalt: chemische Verbindungen 299
Mellonkalium 300
Verbindungen mit Mellon 302
MellonNatrium 303
„ WasserstoffAmmoniak 303
„ Baryum 303
„ Strontium 303
„ Calcium 303
„ Magnesium 303
„ Blei 303
„ Silber 304
„ Quecksilber 304
„ Kupfer 305
„ Zink, Kadmium, Eisen, Kobalt, Nickel 305
„ Wismuth, Alaunerde, Titan, Chrom, Gold, Platin 305
„ Wasserstoff 305
SchwefelMellonWasserstoff 306
dessen Verbindungen und Natur 307

Druck von C. E. Elbert in Leipzig.

F. X. BEER
kgl: Hofbuchbinder
in
MÜNCHEN
Ledarergasse N° 25.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]
„ Kupfer [illegible]
„ [illegible]
„ [illegible]
„ Wasserstoff
[illegible]
[illegible]

Druck von [illegible] in Leipzig.

F. X. BEER
kgl: Hofbuchbinder
in
MÜNCHEN
Lederergasse No. 25.

F. X. BEER
kgl: Hofbuchbinder
in
MÜNCHEN
Lederergasse N: 25.

Bayerische StaatsBibliothek

Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Kühn, Otto Bernhard

Das Cyan und seine anorganischen Verbindungen nebst dem Mellon Eine Zusammenstellung aller darüber bekannt gewordenen Erfahrungen

Leipzig 1863

Chem. 176 o
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073113-5